SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 132

N° DE SÉRIE : 76

THESE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

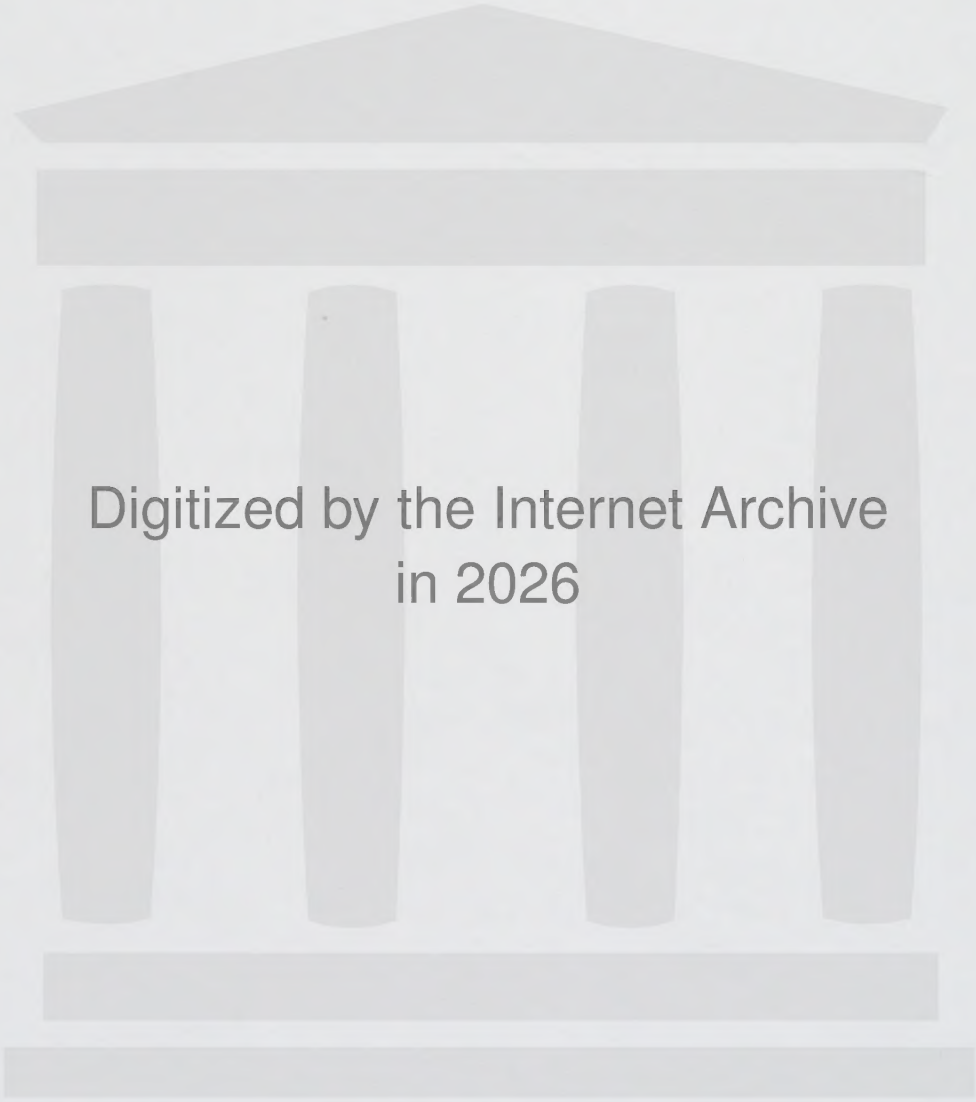
PAR

Félix LE GOFF

Etude de la décharge électrique radiofrequence dans un courant de vapeurs d'hydrocarbures aromatiques à basse pression.

Soutenue le 17 Mai 1971 devant la Commission d'examen

MM. M. VACHER	Professeur à l'Université de Rennes.	*Président*
J.-L. DELCROIX	Professeur à l'Université de Paris-sud	*Examinateurs*
A. FOUCAUD	Professeur à l'Université de Rennes	
J. GUIDINI	Maître de Conférences à l'Université de Rennes	


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552709_0041

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 132

N° DE SÉRIE : 76

THESE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Félix LE GOFF

Etude de la décharge électrique radiofrequence dans un courant de vapeurs d'hydrocarbures aromatiques à basse pression.

Soutenue le 17 Mai 1971 devant la Commission d'examen

MM. M. VACHER	Professeur à l'Université de Rennes.	*Président*
J.-L. DELCROIX	Professeur à l'Université de Paris-sud	*Examinateurs*
A. FOUCAUD	Professeur à l'Université de Rennes	
J. GUIDINI	Maitre de Conférences à l'Université de Rennes	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.

Professeurs Honoraires

M. ANTOINE L.
M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIER R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
M. MAGNE F.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Conseiller Administratif des Services Universitaires

M. R. BOURDIGUEL

A mes Parents

A ma Femme

A mon Fils

A la mémoire d'Evelyne

Monsieur Le Professeur Michel VACHER nous a accueilli dans son laboratoire et nous a initié à la recherche scientifique. Dans le cadre de l'activité de son laboratoire, axée sur l'étude des plasmas et des radicaux libres qu'ils contiennent, il nous a proposé ce sujet de recherche. Les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer nous ont permis de mener à bien ce travail.

Que nôtre Maître veuille bien trouver ici le témoignage de notre très sincère reconnaissance et de notre profond attachement.

Monsieur Le Professeur J.L. DELCROIX a bien voulu accepter d'être notre Parrain scientifique au C.N.R.S. et de juger ce travail en nous faisant l'honneur de siéger au Jury. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Que Monsieur Le Professeur A. FOUCAUD qui a suivi notre travail depuis ses débuts et qui a bien voulu accepter de faire partie du Jury veuille bien trouver ici l'expression de notre très respectueuse reconnaissance.

Nous témoignons toute notre gratitude à Monsieur Le Professeur J. GUIDINI qui a bien voulu accepter de participer à notre Jury de Thèse.

Nous tenons à témoigner notre reconnaissance à Monsieur Le Professeur R. FREYMANN qui a été, plusieurs années, notre Parrain scientifique au C.N.R.S. et qui a toujours porté le plus grand intérêt à nos recherches.

Nous adressons tous nos remerciements à tous nos camarades du Laboratoire de Physique Moléculaire qui nous ont aidé au cours de ce travail. Et nous prions tout particulièrement M. B. VUILLERMOZ, pour sa collaboration efficace, de trouver ici un témoignage de bien sincère amitié. Nous remercions également le personnel technique du Laboratoire ainsi que la secrétaire pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

S O M M A I R E

Pages

1.- INTRODUCTION..... 1

2.- ETUDE DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UN PLASMA RADIOFREQUENCE 3

2.1.- Introduction..... 3

2.1.1.- Décharges avec électrodes..... 3

2.1.2.- Décharges sans électrode 3

2.2.- Méthodes de diagnostic - Rappels..... 5

2.2.1.- Spectroscopie..... 5

2.2.2.- Propagation d'une onde E.M. dans un plasma..... 6

2.2.3.- Sondes électriques..... 7

2.3.- Méthodes utilisées pour l'étude des plasmas peu denses - Rappels..... 9

2.3.1.- Mesures par sondes..... 9

2.3.1.1.- Sonde simple..... 11

2.3.1.2.- Sonde double..... 12

2.3.2.- Mesures par cavité..... 13

2.4.- Nos résultats expérimentaux..... 15

2.4.1.- Résultats obtenus à l'aide des sondes..... 15

2.4.1.1.- Variation de n_e et T_e en fonction de la pression et du rayon dans un plasma d'argon..... 15

2.4.1.2.- Fonction de distribution de T_e..... 18

2.4.1.3.- Relaxation des électrons du plasma..... 20

2.4.1.4.- Mesure de la température électronique.. 21

2.4.2.- Résultats obtenus par la méthode de la cavité résonnante..... 22

2.4.2.1.- Mesure de la fréquence de collisions élastiquesélectron-neutres..... 24

2.4.2.2.- Variation de n_e en fonction de la pression et de l'énergie..... 27

2.4.2.3.- Relaxation de la densité électronique.. 37

3.- PHENOMENES FONDAMENTAUX DANS UNE DECHARGE R.F. - Rappels..... 39
3.1.- Introduction..... 39
3.2.- Production d'électrons..... 39
3.2.1.- Ionisation..... 39
3.2.2.- Electrons secondaires..... 41
3.3.- Mécanisme de perte d'électrons..... 43
3.3.1.- Recombinaison volumique..... 43
3.3.2.- Phénomènes de diffusion..... 45
3.3.2.1.- Diffusion libre..... 45
3.3.2.2.- Diffusion ambipolaire..... 46
3.4.- Mouvement des électrons dans un champ électrique alternatif 49
3.4.1.- Mouvement de l'électron libre..... 49
3.4.2.- Mouvement d'un électron dans son environnement..... 50
3.4.2.1.- Collisions élastiques..... 50
3.4.2.2.- Collisions inélastiques..... 51
3.5.- Comportement des particules neutres..... 53
3.5.1.- Excitation..... 53
3.5.2.- Importance des états triplets..... 53
3.5.3.- Etats métastables provoqués par des électrons lents 54
3.5.4.- Phénomène de résonance..... 56

4.- EVALUATION DE QUELQUES GRANDEURS CARACTERISTIQUES..... 57
4.1.- Longueur de Debye..... 57
4.2.- Fréquence de dissociation..... 58
4.3.- Fréquence de collisions élastiques..... 59
4.4.- Fréquence de collisions inélastiques..... 60
4.5.- Fréquence d'ionisation..... 62

5.- CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE..... 63

6.- ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES ET DU METHANE DANS UN PLASMA RADIOFREQUENCE..... 65
6.1.- Partie expérimentale..... 65
6.1.1.- Appareillage..... 65
6.1.1.1.- Canalisation à vide..... 65
6.1.1.2.- Mesure de la pression..... 66

6.1.1.3.- Générateur H.F..... 66
6.1.2.- Mode opératoire..... 67
6.1.3.- Récupération des gaz..... 67
6.1.4.- Analyse..... 69
6.1.4.1.- Analyse des gaz..... 69
6.1.4.2.- Analyse de la solution liquide..... 69
6.2.- Résultats..... 71
6.2.1.- Toluène..... 71
6.2.2.- n-propylbenzène..... 75
6.2.3.- n-butylbenzène..... 79
6.2.4.- t-butylbenzène..... 83
6.2.5.- Xylènes..... 87
6.2.6.- Ethyltoluènes..... 91
6.2.7.- Styrène..... 93
6.2.8.- Ethylbenzène..... 95
6.2.8.1.- Dissociation de l'éthylbenzène..... 98
6.2.8.2.- Loi de formation de l'éthane..... 103
6.2.8.3.- Réactions intervenant dans le plasma d'éthylbenzène..... 105
6.2.9.- Cumène..... 107
6.2.10.- Sec-butylbenzène..... 113
6.2.11.- Iso-butylbenzène..... 119
6.2.12.- Méthane..... 125

7.- CONCLUSION..... 133

BIBLIOGRAPHIE..... 137

ETUDE DE LA DECHARGE ELECTRIQUE RADIOFREQUENCE DANS UN COURANT DE VAPEURS D'HYDROCARBURES AROMATIQUES A BASSE PRESSION.

1.- INTRODUCTION.-

Des études, menées au laboratoire par M. VACHER et Y. LORTIE |1|, ont été faites sur les spectres d'émission de plasmas moléculaires, Ces plasmas sont formés par décharge radiofréquence de 50 MHz sur un courant de vapeurs d'hydrocarbures aromatiques à faible pression. A partir de différentes molécules (toluène, éthylbenzène...), un spectre de bandes identique présent dans la région de 4300-5000 Å était attribué au radical benzyle dont la présence était ainsi mise en évidence dans un plasma moléculaire RF. Nous nous sommes proposé de déterminer d'une autre manière la présence de ce radical dans de tels plasmas moléculaires. Nous avons étendu notre étude à plusieurs molécules susceptibles de donner différents radicaux. Pour celà, nous avons soumis ces molécules à la décharge RF et recueilli les produits formés dans la décharge. La détermination qualitative et quantitative de la composition du mélange obtenu nous permet ainsi de déduire la nature des radicaux formés dans la décharge.

Pour mieux comprendre les processus élémentaires qui se produisent dans la décharge, il est nécessaire d'étudier les principales caractéristiques physiques d'une telle décharge. Avant d'étudier directement le plasma de vapeurs organiques qui posent certains problèmes dus notamment à la pollution de toute surface en contact avec le plasma, des études ont été faites sur des décharges dans des gaz rares, notamment l'argon. Ces décharges sont obtenues dans les mêmes conditions opératoires que les décharges dans les vapeurs organiques.

Sur un plasma d'argon, les mesures ont pu être effectuées au moyen des sondes de Langmuir. On a pu déterminer ainsi la densité et la température électroniques ainsi que la distribution des températures électroniques. Par la méthode de la cavité résonnante, on a pu également déterminer la densité électronique. Dans le cas du plasma obtenu à partir de vapeurs organiques, seule cette dernière méthode est applicable, car les sondes se polluent très rapidement et sont de ce fait inutilisables sans précaution spéciale.

Nous exposons ensuite les phénomènes fondamentaux intervenant dans une décharge : les processus de production et de perte d'électrons. Dans les conditions où nous travaillons, les électrons sont produits par l'ionisation des molécules. Les électrons et les ions sont l'objet ensuite de la diffusion ambipolaire

La discussion de ces propriétés physiques, notamment de la distribution des températures électroniques, nous a amené à conclure à l'importance de la dissociation par rapport à l'ionisation et par conséquent au rôle prépondérant des radicaux libres. L'estimation du nombre d'ions produits fait apparaître également la faiblesse de leur contribution à la formation d'espèces nouvelles.

La décharge donne naissance, dans un courant de vapeurs d'hydrocarbures, à un nombre considérable de molécules nouvelles dans chaque cas. Nous avons ainsi étudié quinze hydrocarbures aromatiques différents. Dans chaque cas, les radicaux libres interviennent comme intermédiaires prépondérants dans la formation d'espèces nouvelles. L'analyse des mélanges obtenus est faite par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie I.R. et R.M.N.

2.- ETUDE DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UN PLASMA RADIOFREQUENCE.-

2.1.- Introduction.-

La décharge électrique dans un gaz a été observée depuis longtemps (HITTORF 1834) |2|. Cependant, l'étude approfondie du phénomène ne s'est développée que récemment avec l'essor des moyens d'investigation. On peut classer les décharges électriques en deux catégories essentielles :

a) décharges électriques avec électrodes internes ;

b) décharges sans électrodes.

2.1.1.- Décharges avec électrodes.-

Les décharges avec électrodes sont engendrées en général par des courants continus de tension assez élevée du millier à quelques milliers de volts (GLOCKER et LIND |3|, SCHULER et Coll. |4|, KRAAIJVELD et WATERMANN |5|) ou même des courants alternatifs de basse fréquence et haute tension (EREMIN et Coll. |6||7|).

2.1.2.- Décharges sans électrode .-

Les décharges sans électrode sont produites par des courants de très haute fréquence. Dans le domaine du mégahertz (radiofréquence), les premières expériences remontent à HITTORF |2| 1884 et THOMPSON |8| 1891. Les décharges RF dans des composés organiques ont été étudiées spectroscopiquement par VACHER et LORTIE |1|, etc...

Le domaine des GHz a également été étudié depuis le développement des techniques microondes. Des études ont été faites notamment par Mc CARTHY |9|, KAUFMAN |10|, STREITWIESER et WARD |11|, etc...

L'avantage des décharges HF est de supprimer les électrodes métalliques à l'intérieur de la décharge, ce qui évite ainsi tous les phénomènes parasites au niveau de ces électrodes et notamment la catalyse.

Nous étudierons principalement les décharges sans électrode et en particulier celles obtenues dans le domaine des radiofréquences.

La décharge est amorcée par l'action du champ HF appliqué sur les électrons présents dans ce champ, ces électrons étant d'origines diverses (cosmiques, radioactivité ambiante...). A l'amorçage, l'application du champ HF provoque une multiplication des électrons. Le champ électrique communique de l'énergie aux électrons. Ceux-ci accumulent cette énergie du fait des collisions électrons-neutres qui transforment l'énergie cinétique ordonnée en énergie thermique désordonnée. Dans un plasma en régime stationnaire, le gain d'énergie provoqué par l'effet des collisions élastiques est supérieur aux pertes d'énergie cinétique des électrons dans ces collisions. Lorsque l'énergie des électrons est suffisante, il y a ionisation au cours d'une collision avec une molécule ou un atome avec production d'un nouvel électron.

L'accroissement du nombre d'électrons continue jusqu'à ce que les pertes d'électrons par recombinaison électron-ion compensent la production d'électrons. On arrive alors à l'état stationnaire ou régime d'entretien.

En régime stationnaire, on peut caractériser les électrons par leur densité et leur température.

Suivant les conditions dans lesquelles se fait la décharge, les grandeurs caractéristiques varient d'une façon sensible en fonction de la pression, de l'excitation, de la géométrie de la décharge et de la nature des atomes ou des molécules présents. Il nous a paru nécessaire de procéder à une étude physique du plasma RF à 50 MHz avant d'étudier l'action de la décharge sur les vapeurs d'hydrocarbures aromatiques.

2.2.- Méthodes de diagnostic.- (Rappels).-

Il existe une grande variété de méthodes d'étude des plasma parmi lesquelles les plus importantes et les plus utilisées sont : la spectroscopie, la propagation d'une onde électromagnétique dans un plasma, les sondes de Langmuir.

2.2.1.- Spectroscopie.-

Par les mesures spectroscopiques, on peut déterminer plusieurs caractéristiques des plasmas à partir de diverses propriétés des spectres obtenus. Ces méthodes sont plus spécialement applicables dans le cas de plasmas denses ou dans des conditions particulières. Nous citons ici, pour mémoire, les principales méthodes utilisées.

Par la mesure de l'intensité absolue des raies |12|, on peut obtenir la densité électronique et on peut remonter également à la température. Il faut, dans ce cas, que le plasma satisfasse à la condition d'équilibre thermodynamique local, c'est-à-dire qu'en particulier toutes les particules sont à la même température. Cette méthode est applicable à partir de densité de l'ordre de 10^{14} cm^{-3}.

Par élargissement Stark des raies |13|, on détermine également la densité électronique et la température électronique. Le domaine d'application est le même que dans le cas précédent.

La mesure de l'élargissement Doppler des raies |14| permet de déterminer la température des particules émettrices à condition que ces particules émettent des raies bien séparées, c'est-à-dire qu'elles soient des atomes ou que les raies des bandes des molécules soient suffisamment séparées (petites molécules).

Dans les plasmas que nous étudions, il n'y a pas d'équilibre thermodynamique local ; la température électronique est très largement supérieure à la température des neutres. De plus, les densités électroniques sont inférieures (10^{10} cm^{-3}) au minimum requis (10^{14} cm^{-3}) pour l'utilisation de ces méthodes.

Cependant, par spectroscopie, on peut obtenir les spectres d'émission des particules présentes dans le plasma : molécules, ions et radicaux. On peut ainsi déterminer la nature des ions et des radicaux présents. Plusieurs travaux ont ainsi mis en évidence dans des plasmas de vapeurs organiques la présence de radicaux. |1||15||16||17|. A partir des hydrocarbures aromatiques, le radical benzyle a été mis en évidence de cette manière. Mais à cause des difficultés d'interprétation, il n'est pas toujours facile de mettre en évidence l'existence de radicaux dont la structure est complexe.

2.2.2.- Propagation d'une onde électromagnétique dans un plasma.

Un plasma est caractérisé par l'existence simultanée de particules neutres, atomes ou molécules, radicaux, et de particules chargées ions et électrons. Il possède, du fait de ces derniers, une conductivité et peut être caractérisé par son tenseur de conductivité.

Lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique appliqué, et que la fréquence de collisions électrons-neutres est indépendante de la vitesse, la conductivité a pour expression |18| :

$$\|\sigma\| = \frac{n\ e^2}{m(j\omega + \nu_c)} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

n densité électronique,

m,e masse et charge de l'électron,

ω pulsation de l'onde E.M.

ν_c fréquence de collisions électrons-neutres.

Dans nos expériences, il n'y a jamais de champ magnétique appliqué, mais nous ne pouvons affirmer que ν_c est indépendant de la vitesse et l'expression ci-dessus n'est valable qu'en première approximation.

Parmi les méthodes de détermination des différents paramètres,

on peut citer l'interférométrie, la méthode de mesure du rayonnement microonde émis, et la méthode de la cavité résonnante.

La méthode d'interférométrie |19| consiste à mesurer le changement de phase et l'absorption d'une onde hyperfréquence dans un guide d'onde qui est partiellement rempli de plasma. A partir de cette mesure, on détermine la densité électronique et la fréquence de collisions électron-neutres. Mais la sensibilité de cette méthode est insuffisante pour les plasmas que nous produisons, la densité minimum couramment détectable étant de l'ordre de 10^{10} cm^{-3}.

La mesure du rayonnement microonde dû principalement au freinage des électrons dans le plasma |20|, est faite par comparaison avec un générateur de bruit étalon. La mesure est effectuée à l'aide d'un montage hyperfréquence par la méthode d'équilibrage. Par cette méthode, on détermine uniquement la température électronique. On peut déterminer cette température avec une très grande précision. INGRAHAM et BROWN |20| indiquent que dans de bonnes conditions opératoires, on arrive à une précision de ± 50° K.

La méthode de la cavité résonnante consiste à mesurer la variation de la fréquence propre de la cavité due à l'introduction du plasma ; |19 bis||20||21||22|. On peut ainsi déterminer la densité électronique. Par cette méthode, on mesure généralement des densités comprises entre 10^{7} et 10^{12} cm^{-3} |20|. Mais un même appareillage ne permet pas la mesure de toute cette plage de densité. Il faut notamment adapter la géométrie de la cavité pour chaque portion de l'intervalle cité ci-dessus. Une cavité permet de mesurer un intervalle de densités électroniques dont les limites inférieure et supérieure sont dans le rapport 1 à 100 environ.|23|. En outre, en mesurant le facteur de surtension de la cavité, on peut déterminer la fréquence de collisions électron-neutres.

2.2.3.- Sondes électriques.-

Les sondes électriques ont été introduites par LANGMUIR |24| en 1924 et sont la plus ancienne méthode de diagnostic. Les sondes sont cons-

tituées de tiges métalliques plongeant de quelques millimètres dans le plasma. Lorsqu'on leur applique une différence de potentiel V, elles collectent un courant I électronique ou ionique suivant la polarité de la tension.

Les sondes qui peuvent être simples, doubles, triples, sont introduites dans le plasma ; par la mesure du courant et de la tension appliquée, on peut tracer les caractéristiques I = f(V).

A partir de ces courbes, on peut déterminer la température et la densité électroniques ainsi que la fonction de distribution de la vitesse électronique.

Etant donné que les sondes permettent des mesures locales à l'intérieur du plasma, cette méthode permet d'obtenir les profils radiaux de la température et de la densité. La résolution du profil obtenu est fonction de la géométrie des sondes.

Le domaine d'application des sondes est très étendu ; on peut mesurer, par exemple, des densités électroniques allant de 10^6 à 10^{14} cm^{-3} |25|. En fait, les mesures sont limitées par la stabilité thermique des sondes elles-mêmes. Mais l'emploi des sondes n'est valable que dans un plasma propre, car si les sondes sont polluées, elles deviennent rapidement isolantes et le courant I s'annule ; c'est le cas par exemple dans un plasma de composés organiques où il y a généralement des dépôts de polymères sur toute paroi en contact avec le plasma.

2.3.- Méthodes utilisées pour l'étude des plasmas peu denses.-(Rappels).-

2.3.1.- Mesures par sondes.-

Les montages les plus utilisés sont les montages à sondes simples |24| et à sondes doubles |26| dont les schémas et les caractéristiques sont donnés dans les figures suivantes :

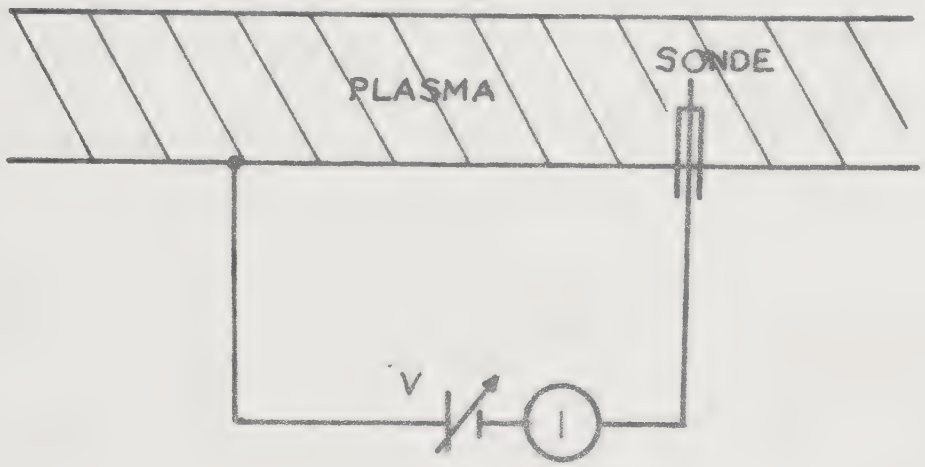


Fig. 1. SCHEMA ELECTRIQUE DE SONDE SIMPLE

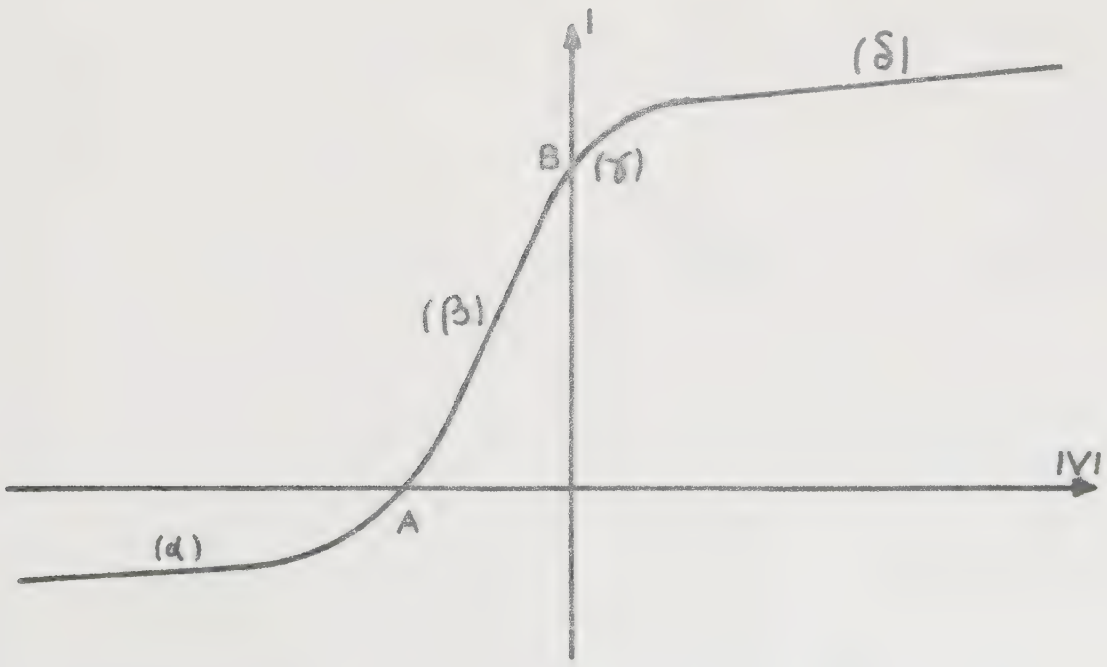


Fig. 2. CARACTERISTIQUE DE SONDE SIMPLE.

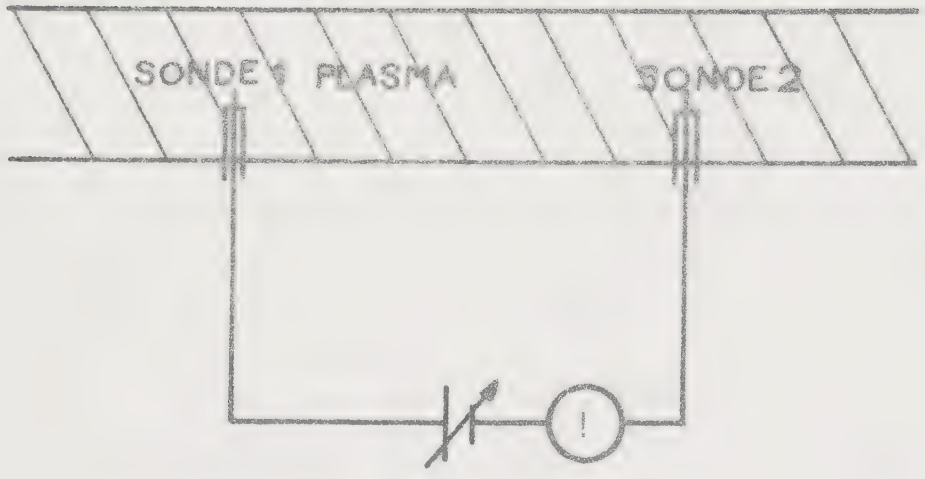


Fig. 3. MONTAGE ELECTRIQUE DE SONDE DOUBLE.

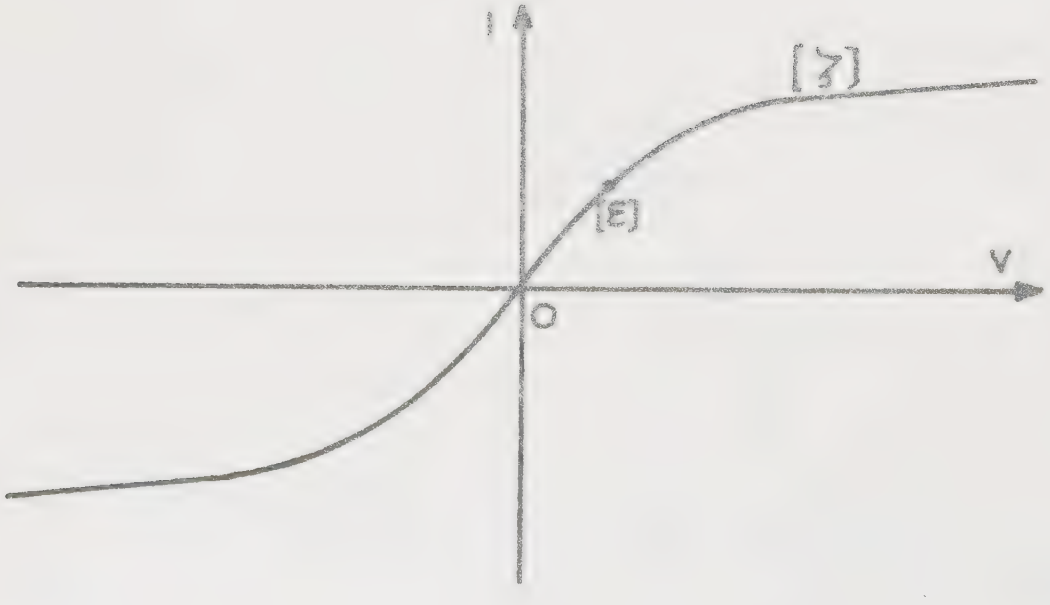


Fig. 4. CARACTERISTIQUE DE SONDE DOUBLE.

La théorie des sondes a été faite par LANGMUIR |24| et CHEN |27|.

Les hypothèses admises pour exploiter les caractéristiques obtenues sont les suivantes :

a) Le plasma est isotrope ;

b) Le plasma est maxwellien ;

c) $\lambda_D \ll r$;

d) $\lambda_{eo} \gg r$;

où λ_D est la longueur de Debye,

r le rayon de la sonde,

et λ_{eo} le libre parcours moyen des électrons.

Le fait qu'il n'y ait pas de champ magnétique appliqué simplifie la théorie. Nous donnons ci-après les résultats des calculs pour les sondes simples et les sondes doubles.

2.3.1.1.- Sonde simple.-

A partir de la caractéristique $I = f(V)$, on trace la courbe $I^2 = f(V)$. Cette courbe présente une partie rectiligne dont la pente P permet de calculer la densité de particules n ; |27|. On trouve :

$$n_+ = \frac{\pi^2 M}{2 e^3} \frac{\sqrt{P}}{S}$$

où M est la masse de l'ion,

e est la charge de l'électron,

S est la surface de la sonde.

Connaissant la nature de l'ion et par conséquent sa masse M ainsi que la surface de la sonde, la densité électronique peut ainsi être déterminée car, le plasma étant électriquement neutre, elle est égale à la densité ionique.

A partir de la caractéristique de sonde simple, il est également possible d'établir la fonction de distribution des vitesses électroniques.

En effectuant une double dérivation de la caractéristique $I = f(V)$, on obtient la fonction de distribution des températures électroniques :

$$g(V) = \frac{16\ eV}{m} J''$$

V étant le potentiel de la sonde,

m la masse de l'électron et

J la densité de courant avec $I = S\ J$ où S est la surface de la sonde.

2.3.1.2.- Sonde double.-

La théorie des sondes doubles a été exposée notamment par JOHNSON et MALTER |26| et par CHEN |27|. Le résultat du calcul donne la relation :

$$\left.\frac{dI}{dV}\right|_o = \frac{e}{KT_-} \frac{i_{1+} \times i_{2+}}{i_{1+} + i_{2+}}$$

Cette relation relie la température électronique à la pente de la caractéristique à l'origine et aux courants de saturation ioniques i_{1+} , i_{2+} collectés par les deux sondes respectivement.

Les hypothèses faites sur le plasma sont les mêmes que celles faites à propos des sondes simples. En plus, on suppose que le plasma est homogène sur une distance au moins égale à celle qui sépare les sondes.

On peut également relier la densité de charges au courant de saturation ionique. La théorie a été faite par BOHM, BURHOP et MASSEY |28|.

La relation obtenue donnant la densité s'écrit :

$$n = \frac{I_+}{0,6eS}\sqrt{\frac{M}{KT_-}}$$

Pour simplifier le problème, on assimile la surface de la gaine à la surface de la sonde qui est facilement mesurable.

On suppose également que la température ionique est négligeable devant la température électronique, ce qui est le cas dans notre plasma.

2.3.2.- Mesures par cavité.- |20|.

Le plasma introduit dans une cavité résonnante accordée y crée une perturbation et provoque un glissement de la fréquence de résonance. On suppose que le plasma est assez peu dense pour être assimilé à une petite perturbation, ceci entraîne :

$$n_e < \frac{m\,\varepsilon_o}{e^2}\,4\,\pi^2\,f^2$$

f étant la fréquence de l'onde employée ($\omega = 2\pi f$) et

ε_o la constante diélectrique du vide.

La fréquence de collision ν_c doit être faible devant f .

On aboutit ainsi à la relation générale :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{j}{2\omega\varepsilon_o}\,\frac{\int_{plasma}\sigma|E_o|^2\,dv}{\int_{cavité}|E_o|^2\,dv}$$

σ étant le tenseur de conductivité défini plus haut $\sigma = \sigma_r + i\,\sigma_i$,

E_o étant la valeur du champ électrique dans la cavité vide,

σ_r et σ_i étant les parties réelle et imaginaire du tenseur de conductivité.

La partie réelle de cette expression donne le glissement de fréquence.

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{i}{2\omega\varepsilon_o} \frac{\int_{plasma} \sigma_i |E_o|^2 \, dv}{\int_{cavité} |E_o|^2 \, dv}$$

La partie imaginaire est reliée à la variation du facteur de surtension de la cavité :

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{1}{\omega\varepsilon_o} \frac{\int_{plasma} \sigma_r |E_o|^2 \, dv}{\int_{cavité} |E_c|^2 \, dv}$$

Si nous avons un profil de densité parabolique et pour une cavité de mode TM_{020}, nous obtenons les relations suivantes |29| :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{n_e}{0{,}215\ f^2} \quad (\Delta f \text{ et } f \text{ en Hz ; } n_e \text{ en } m^{-3})$$

et

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{2\nu_c}{\omega} \frac{\Delta f}{f}$$

n_e étant la concentration électronique maximum au centre de la colonne de plasma.

La mesure du facteur de surtension et de sa variation permet ainsi de calculer également la fréquence de collisions électron-neutres, mais la variation du facteur de surtension, c'est-à-dire l'élargissement de la courbe de résonance, est plus difficile à déterminer avec autant de précision que le glissement de fréquence, du moins avec notre dispositif expérimental, comme nous le verrons plus loin.

2.4.- Nos résultats expérimentaux.-

Avant d'effectuer les mesures des grandeurs caractéristiques sur les hydrocarbures aromatiques, il nous a paru souhaitable d'opérer sur un plasma simple, par exemple un plasma d'argon. Ceci en particulier afin de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes dont nous disposions (sondes et cavité) pour la mesure de la densité électronique. Cette comparaison ne pouvait être faite sur un plasma polluant, puisque les sondes sont inutilisables dans ce cas.

2.4.1.- Résultats obtenus à l'aide des sondes.-

On les obtient en général au moyen des sondes doubles, car les mesures sont plus aisées, sauf pour la courbe de distribution des températures électroniques que l'on ne peut obtenir qu'à partir des caractéristiques de sonde simple.

2.4.1.1.- Variation de la concentration et de la température électroniques en fonction de la pression et de la distance à l'axe dans un plasma d'argon.-

Nous donnons ci-après les résultats obtenus. Nous avons fait des mesures de la concentration électronique en fonction de la pression (Fig. 5). La variation de la température électronique en fonction de la pression a également été obtenue (Fig. 6) ; nous avons relevé les deux courbes obtenues pour l'hydrogène et l'argon. Ces courbes obtenues en fonction de la pression donnent la valeur maximum relevée pour n_e et T_e . En déplaçant radialement les sondes, nous avons obtenu pour une pression donnée (10^{-1} torr) la variation de ces mêmes paramètres le long d'un diamètre du tube. Nous avons ainsi (Fig. 7) la variation de la densité électronique le long d'un diamètre, et (Fig. 8) la variation de la température électronique. Nous avons indiqué sur ces courbes les imprécisions sur les mesures par des barres d'erreur. Le profil de densité pratiquement parabolique observé caractérise un plasma contrôlé par diffusion |39|.

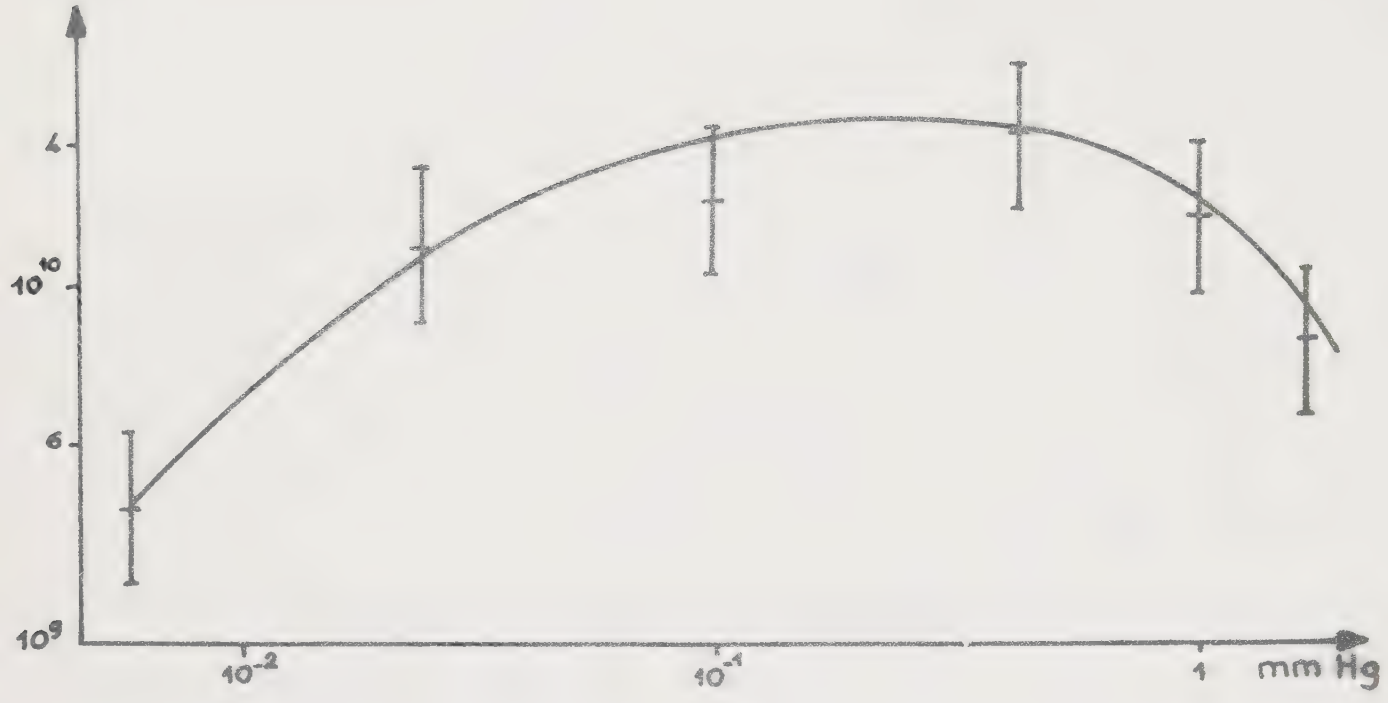


Fig. 5. VARIATION DE LA CONCENTRATION ELECTRONIQUE

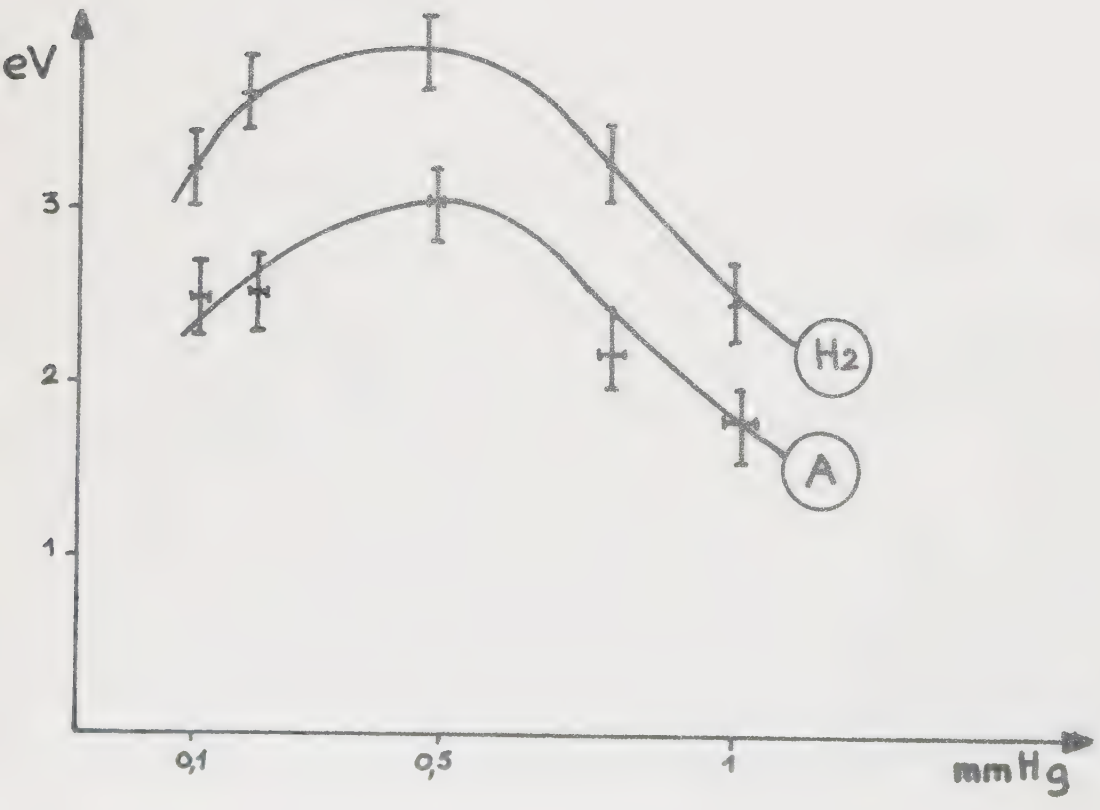


Fig. 6. VARIATION DE LA TEMPERATURE ELECTRONIQUE.

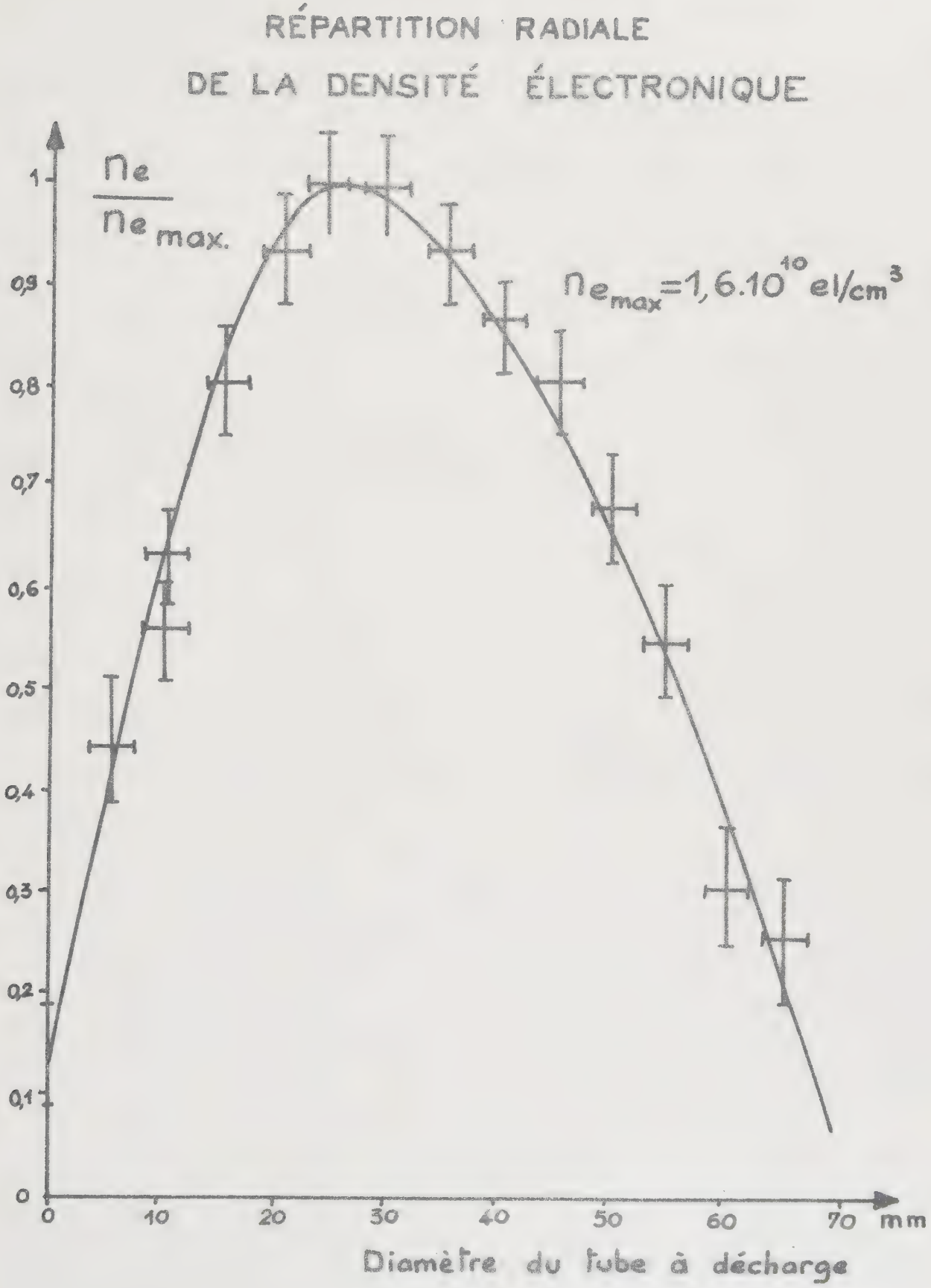

RÉPARTITION RADIALE
DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE
ne / ne max.
ne max = 1,6.10^10 el/cm^3
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
10
20
30
40
50
60
70
mm
Diamètre du tube à décharge

Fig. 7.

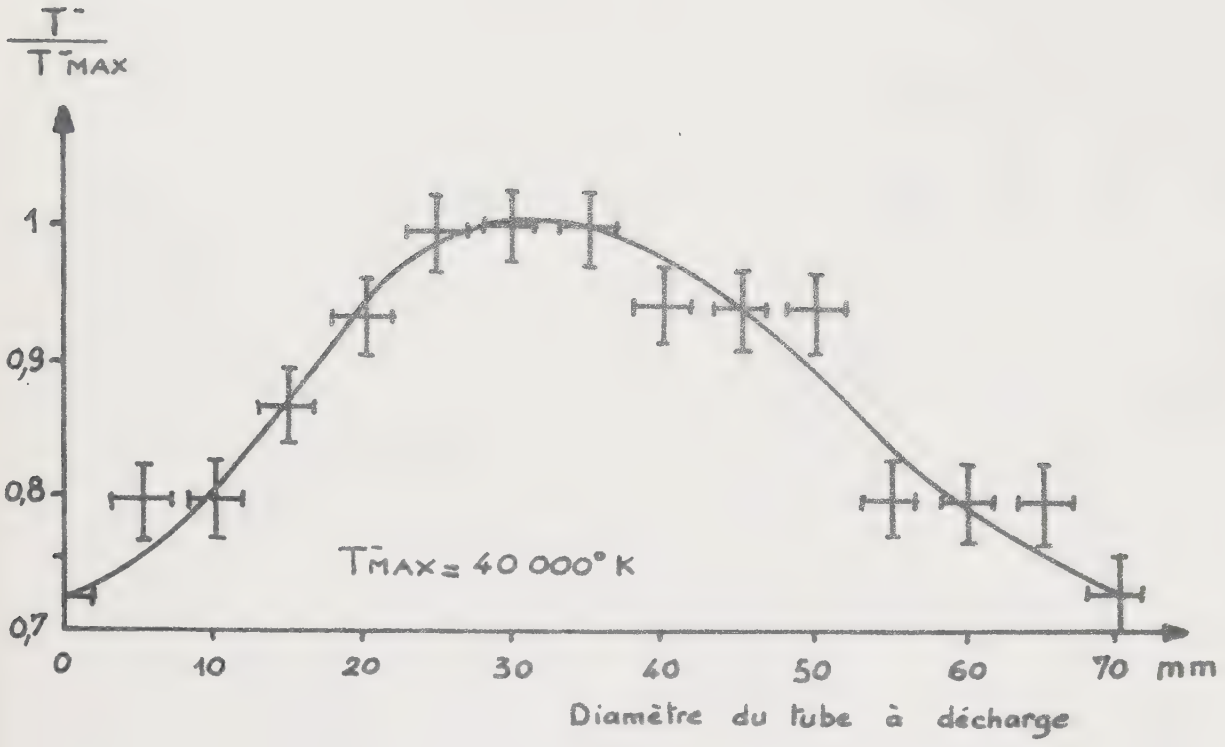


Fig. 8.

2.4.1.2.- Fonction de distribution des vitesses électroniques.-

Nous prenons une caractéristique de sonde simple. La double dérivation peut être obtenue, soit en assimilant cette caractéristique à un polynôme de degré élevé que l'on dérive, soit en calculant la dérivée seconde point par point, par la méthode des différences divisées. On multiplie ensuite la valeur de cette dérivée en chaque point par la valeur du potentiel de sonde en ce point et l'on obtient la courbe de distribution des vitesses électroniques.

Pour un plasma d'argon à différentes pressions, nous obtenons les courbes suivantes :

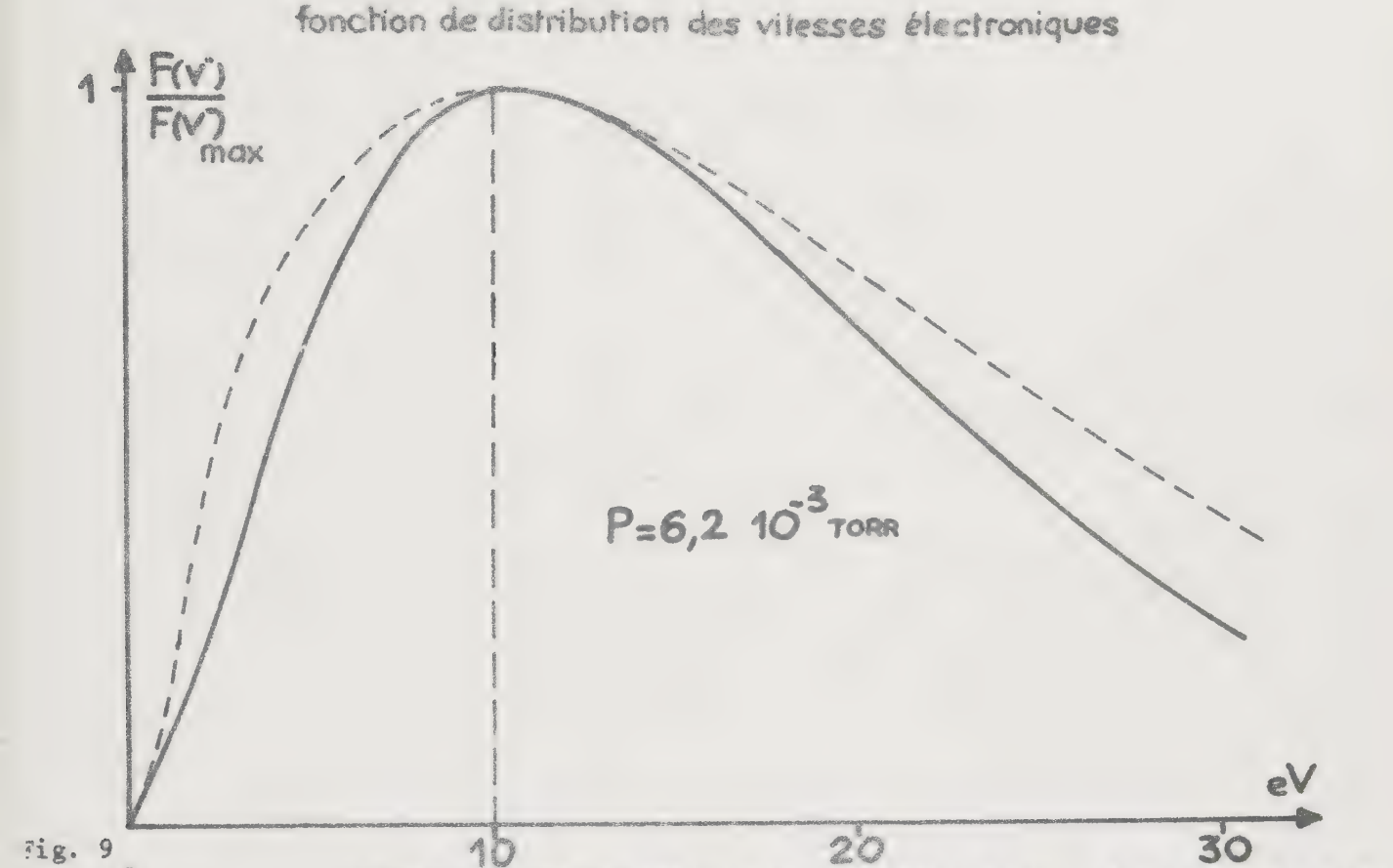
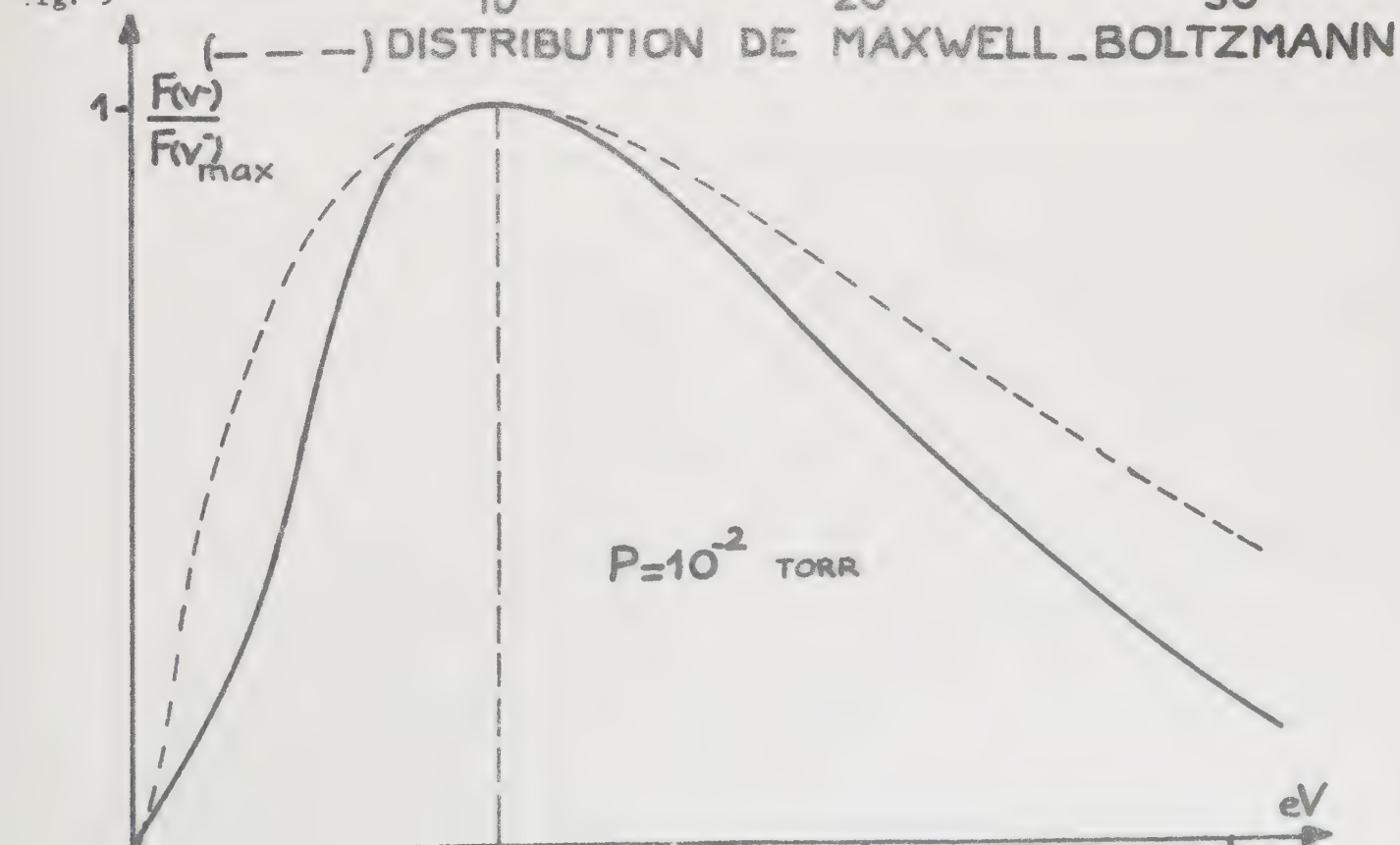


Fig. 9



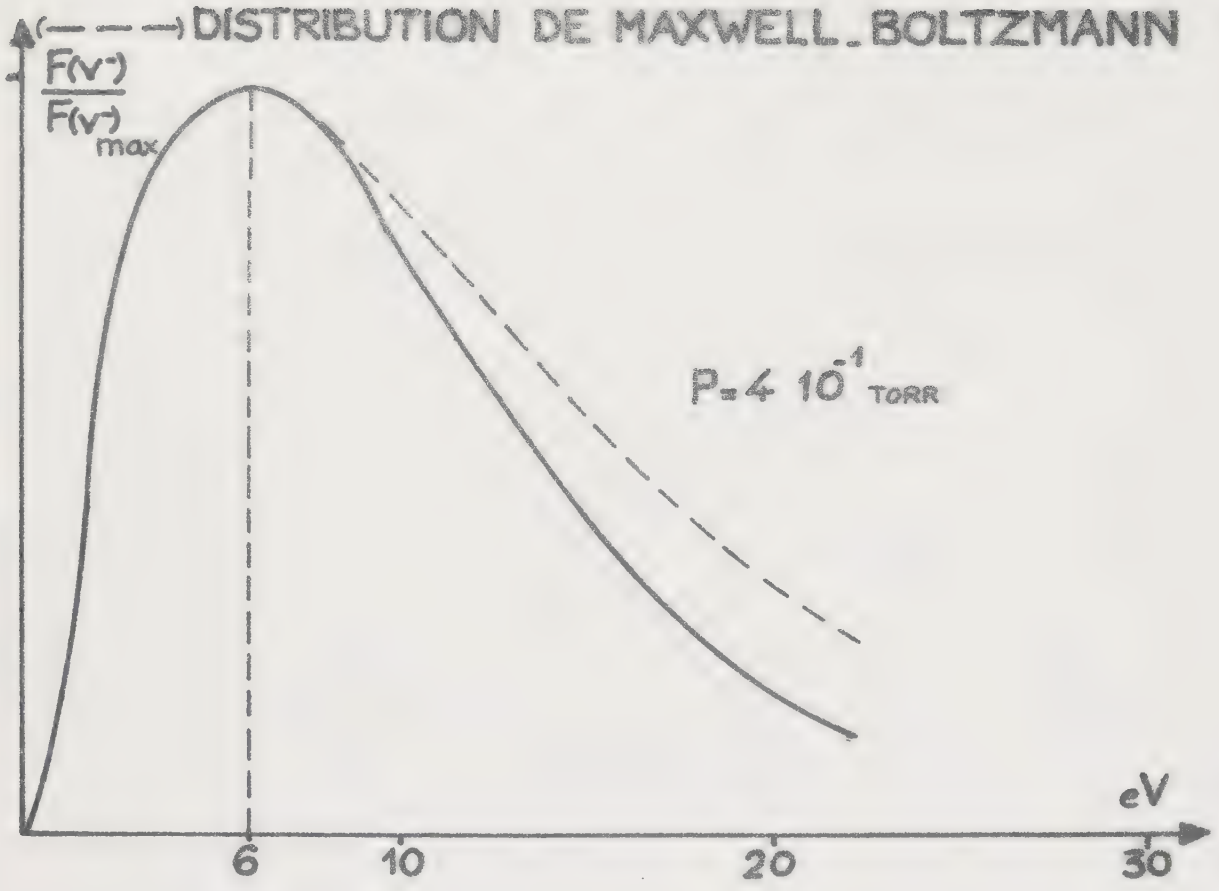


Fig. 11.

Nous voyons que, pour des pressions relativement hautes (4.10^{-1} torr), la courbe de distribution expérimentale se rapproche davantage d'une distribution maxwellienne, ce qu'il était facile de prévoir.

2.4.1.3.- Relaxation des électrons du plasma.-

La relaxation des électrons est définie, soit par la décroissance de n_e, soit par celle de T_e, pendant la post-décharge. Une méthode consiste à obtenir des caractéristiques de sonde simple pendant une durée très courte. La variation du potentiel de sonde est obtenue par l'application d'un signal triangulaire de fréquence convenable entre la sonde et le potentiel de référence [22]. Les caractéristiques de sondes sont ainsi tracées à intervalles réguliers et en des temps les plus brefs possibles. L'étude de ces caractéristiques montre que l'ordre de grandeur de la relaxation thermique des électrons est supérieur au temps de relaxation de la densité électronique.

2.4.1.4.- Mesure de la température électronique.-

Par la méthode des sondes, il est très difficile de faire des mesures sur un plasma organique. Faute de mesurer la température électronique dans les plasmas d'hydrocarbures aromatiques, nous avons tenté de mesurer la température électronique dans le plasma de méthane où la pollution des sondes est un peu plus lente, bien que très rapide. Après chaque mesure, qui dure quelques secondes, il faut démonter et nettoyer les sondes. De 10^{-2} à 8.10^{-2} Torr, cette température est constante à 10 % près et se situe vers $4,5.10^{4}$°K (soit 3,9 eV puisque 1 eV = 11 600°K).

Dans la vapeur d'eau, la température électronique varie de 10 à 4 eV quand la pression augmente de 5.10^{-3} à 6.10^{-2} Torr.

Nous avons également effectué des mesures de températures électroniques, toujours par la méthode des sondes, utilisant une ligne coaxiale de liaison entre la sortie de l'oscillateur et le tube à décharge. Il y a ainsi beaucoup moins de perturbation sur la mesure. L'enregistreur est beaucoup plus "calme". Mais les résultats obtenus ne sont plus les mêmes puisque la puissance fournie au plasma est très inférieure dans ces conditions. Pour la vapeur d'eau, par exemple, la température électronique est constante (= $5,5.10^{4}$°K) au-dessus d'une pression de $1,5.10^{-2}$ Torr et elle augmente vers les faibles pressions.

La différence des énergies électroniques dans la vapeur d'eau et le méthane peut s'expliquer par l'effet des collisions inélastiques qui refroidissent les électrons. L'énergie de dissociation de H_2O est de 5,14 eV et celle du méthane de 4,5 eV. Dans le plasma de méthane, les électrons seront plus énergiquement refroidis car ceux qui possèdent une énergie au moins égale à 4,5 eV peuvent perdre de l'énergie par collision tandis que dans le vapeur d'eau, ce sont les électrons d'énergie au moins égale à 5,14 eV.

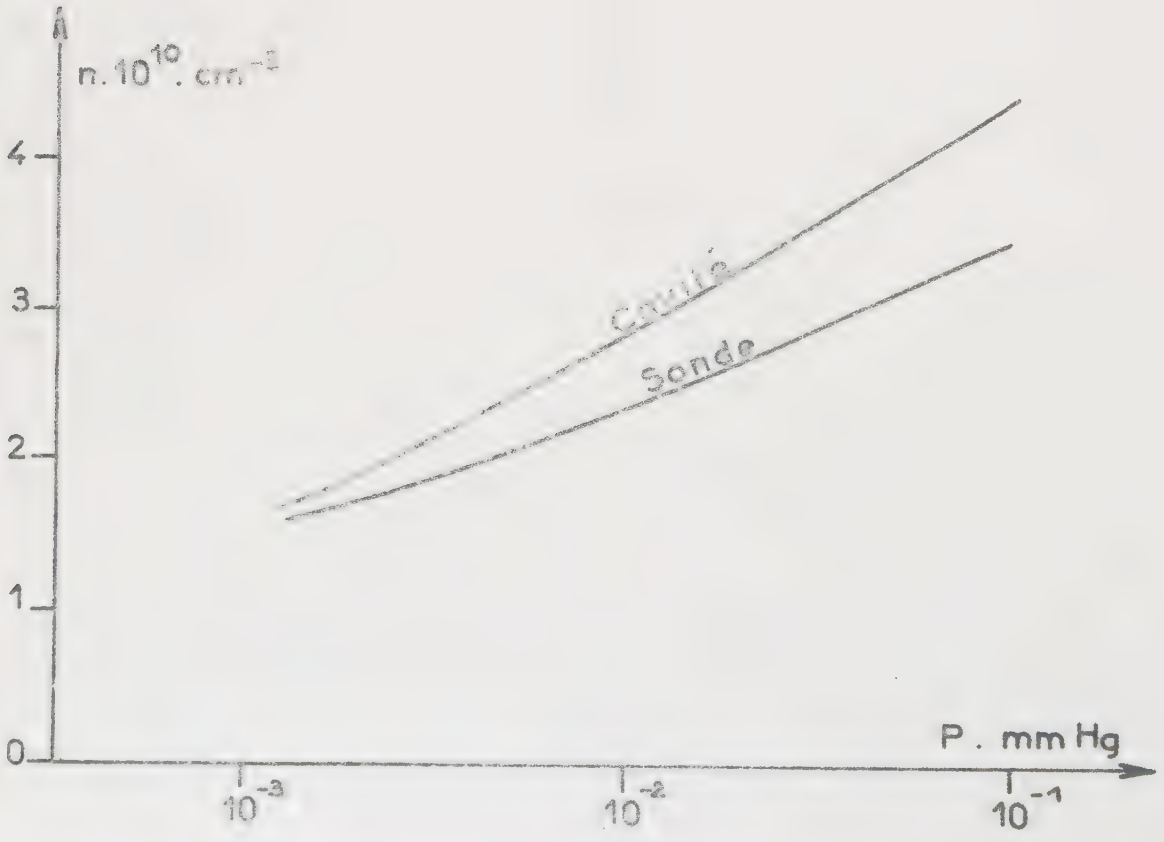
Nous avons également mesuré la température électronique d'un plasma de vapeur d'eau produit dans un tube de diamètre plus grand (70 mm). La probabilité de refroidissement des électrons sur les parois est, dans ce cas, plus faible. On pourrait s'attendre à trouver une température élec-

tronique plus forte ; mais la puissance fournie étant identique pour le tube de 16 mm et celui de 70 mm, le volume absorbant dans le dernier cas est plus grand et au total l'énergie spécifique est plus faible : on trouve une température électronique plus faible (= $4,7.10^4$°K , ou 4,05 eV).

2.4.2.- Résultats obtenus par la méthode de la cavité résonnante.-

Le montage hyperfréquence utilisé est représenté figure 12. La cavité a une fréquence de résonance à vide de 6000 MHz environ ; la présence du tube en quartz déplace cette résonance à 5650 MHz environ.

Les mesures par cavité permettent de déterminer la concentration électronique au centre de la colonne de plasma uniquement ; on ne peut de ce fait établir les profils radiaux. Nous avons tenu compte du profil radial relevé par les sondes pour établir l'expression de la densité en fonction du glissement de fréquence. La mesure de la concentration électronique en fonction de la pression donne la courbe suivante que nous comparons à la mesure simultanée par sonde sur le même plasma.



- MESURE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE $\bar{n}$ -

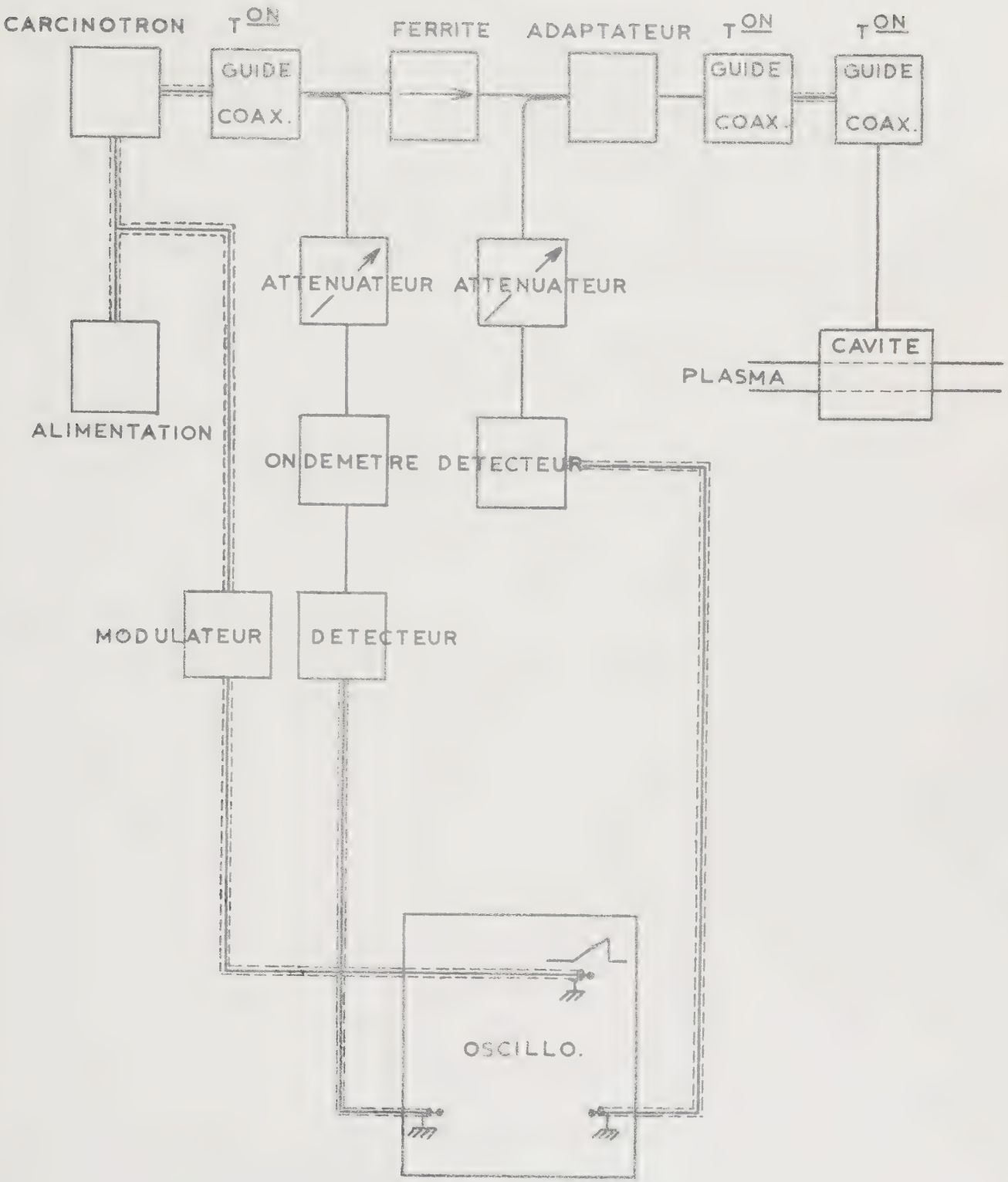


Fig. 12.

Les deux mesures ont été faites simultanément sur un même plasma en plaçant les sondes à proximité de la cavité. Les effets des variations de la pression et de l'excitation sont ainsi supprimés.

Les mesures par sonde et par cavité sont en accord à 25 % près. Cet accord peut être considéré comme satisfaisant compte tenu de la précision avec laquelle les résultats sont obtenus et également des hypothèses faites qui ne sont pas toujours rigoureusement remplies.

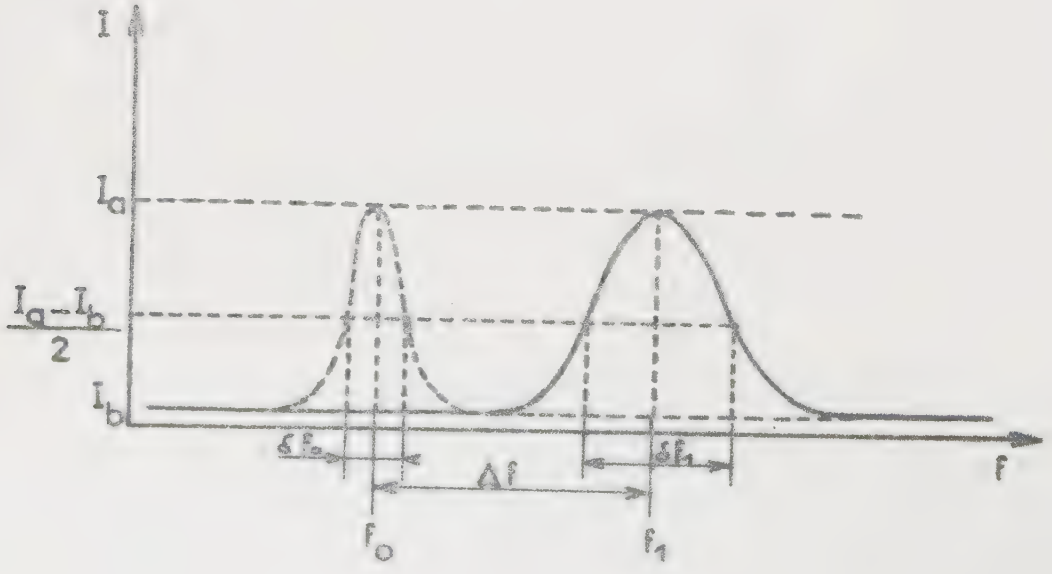
2.4.2.1.- Mesure de la fréquence des collisions élastiques électron -neutres.-

Nous avons vu, au chapitre 2.3.2., que ν_c , fréquence de collision élastique, était reliée à la variation du facteur de surtension Q de la cavité par la relation :

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{2\nu_c}{\omega} \frac{\Delta f}{f_o}$$

f_o et Δf étant respectivement la fréquence de résonance de la cavité à vide et le déplacement de cette fréquence par l'introduction du plasma.

La courbe de résonance I(f) obtenue a la forme représentée sur la figure suivante :



Le facteur de surtension Q peut être mesuré sur la courbe (Fig.14)

$$\frac{1}{Q} = \frac{\delta f}{f}$$

Si la détection du signal se fait par un cristal, ce qui est notre cas, δf correspond à une intensité de courant qui est moitié du maximum |33|.

Si f_o et f_1 se rapportent aux fréquences de résonance à vide et avec plasma, nous avons :

$$\Delta(\frac{1}{Q}) = \frac{\delta f_1}{f_1} - \frac{\delta f_o}{f_o}$$

les δf étant très faibles devant les f, nous pouvons écrire :

$$\Delta(\frac{1}{Q}) = \frac{\delta f_1 - \delta f_o}{f_o}$$

Nous avons alors, pour calculer ν_c, la relation :

$$\nu_c = \frac{1}{2}\,\omega\,\frac{\delta f_1 - \delta f_o}{\Delta f} = \pi f \frac{(\delta f_1 - \delta f_o)}{\Delta f}$$

Pour mesurer les δf, nous mesurons sur l'écran de l'oscilloscope, la hauteur de la courbe de résonance $I_a - I_b$ et déterminons la mi-hauteur, puis par déplacement du pic de l'ondemètre, nous mesurons la largeur du pic de résonance de la cavité à ce niveau. Lorsque la différence $\delta f_1 - \delta f_o$ devient de l'ordre de grandeur de la précision de la mesure sur δf, la valeur de ν_c est obtenue avec une grossière erreur. On peut obtenir δf à 0,1 MHz près, ce qui équivaut pour un Δf de 10 MHz à une erreur sur ν_c de $1{,}77.10^8\ s^{-1}$.

A moins de trouver un Δf très grand, de l'ordre de 100 MHz, c'est-à-dire pour une concentration n_e de l'ordre de $10^{11}\ cm^{-3}$, on ne peut donc pas mesurer des fréquences de collisions élastiques inférieures à $10^8\ s^{-1}$.

TABLEAU I

Valeurs de ν_c obtenues pour quelques substances.

Pression Torr	Méthane	Pression Torr	Toluène	Pression Torr	Cumène
10^{-2}	2.10^8	10^{-2}	10^8	5.10^{-3}	3.10^8
5.10^{-2}	13.10^8	5.10^{-2}	22.10^8	7.10^{-2}	60.10^8

Etant donné l'imprécision sur les faibles valeurs de ν_c (1ère ligne du tableau I), nous ne pouvons rien en déduire, mais nous remarquons que les fortes valeurs de ν_c augmentent avec la grosseur de la molécule, c'est-à-dire avec la section efficace de collision, comme on pouvait s'y attendre.

D'autre part, la valeur moyenne obtenue pour ν_c (aux environs de 10^9 s^{-1}) confirme l'hypothèse selon laquelle ν_c est inférieur à ω, pulsation des ondes hyperfréquences de mesure (cf. § 2.3.2.), ce qui est une condition nécessaire pour la validité de la méthode hyperfréquence.

Nous constatons d'autre part que la fréquence HF d'excitation est très inférieure à ν_c (voir § 3.4.2.1.).

$$\omega_{HF} < \nu_c$$

L'ordre de grandeur mesuré pour ν_c permet enfin de confirmer le calcul théorique de cette quantité fait par ailleurs (§ 4.3.).

La mesure du facteur de surtension, donc de ν_c, peut se faire d'une manière plus précise par la détermination des taux d'ondes stationnaires dans la ligne de mesure hyperfréquence [20]. Notre appareillage ne nous permettait pas cette mesure.

2.4.2.2.- Variation de n_e en fonction de la pression et de l'énergie.-

Nous avons effectué les mesures de la concentration électronique par la méthode de la cavité résonnante. Nous avons fait varier la pression de 10^{-2} à 10^{-1} torr et la puissance fournie au circuit plaque de l'oscillateur de 48 à 78 watt. L'indication de la puissance n'est que relative. Nous avons noté le courant plaque de l'étage amplificateur pour une tension constante de 600 V. Il n'est pas tenu compte de toutes les pertes possibles, notamment par rayonnement. En l'absence de possibilité de mesure, la puissance effectivement absorbée par le plasma est difficile à évaluer.

Nous obtenons ainsi une famille de courbes pour le toluène (Fig. 15), l'éthylbenzène (Fig. 16), le méthane (Fig. 17), l'hélium (Fig. 18) et l'argon (Fig. 19). La transition étant continue depuis la courbe d'énergie minimum jusqu'à celle d'énergie maximum, nous avons juxtaposé pour l'énergie minimum d'une part (51 W), et maximum d'autre part (78 W), les courbes obtenues pour les différentes molécules (Fig. 20 et 21).

Nous obtenons toujours, dans nos conditions expérimentales, un accroissement de la densité électronique avec l'énergie délivrée par l'oscillateur. La variation de n_e en fonction de la pression est différente suivant la nature des substances étudiées et l'énergie fournie au plasma. Nous remarquons en particulier que les hydrocarbures aromatiques présentent un maximum de densité électronique vers 10^{-2} torr. Pour le méthane, ce maximum se situe à une pression un peu plus élevée, vers 3.10^{-2} torr. Pour l'hélium, l'hydrogène et l'argon, la densité croît avec la pression dans le domaine considéré, toutefois l'argon, pour une faible énergie d'excitation, présente un maximum de n_e vers 3.10^{-2} torr.

Nous remarquons en outre que la variation de n_e dans les plasmas d'hydrocarbures aromatiques est faible au-dessus d'une certaine pression : à forte énergie, au-dessus de 4.10^{-2} torr, n_e se situe aux environs de 10^{10} cm^{-3} ; à faible énergie, au-dessus de 2.10^{-2} torr, la concen-

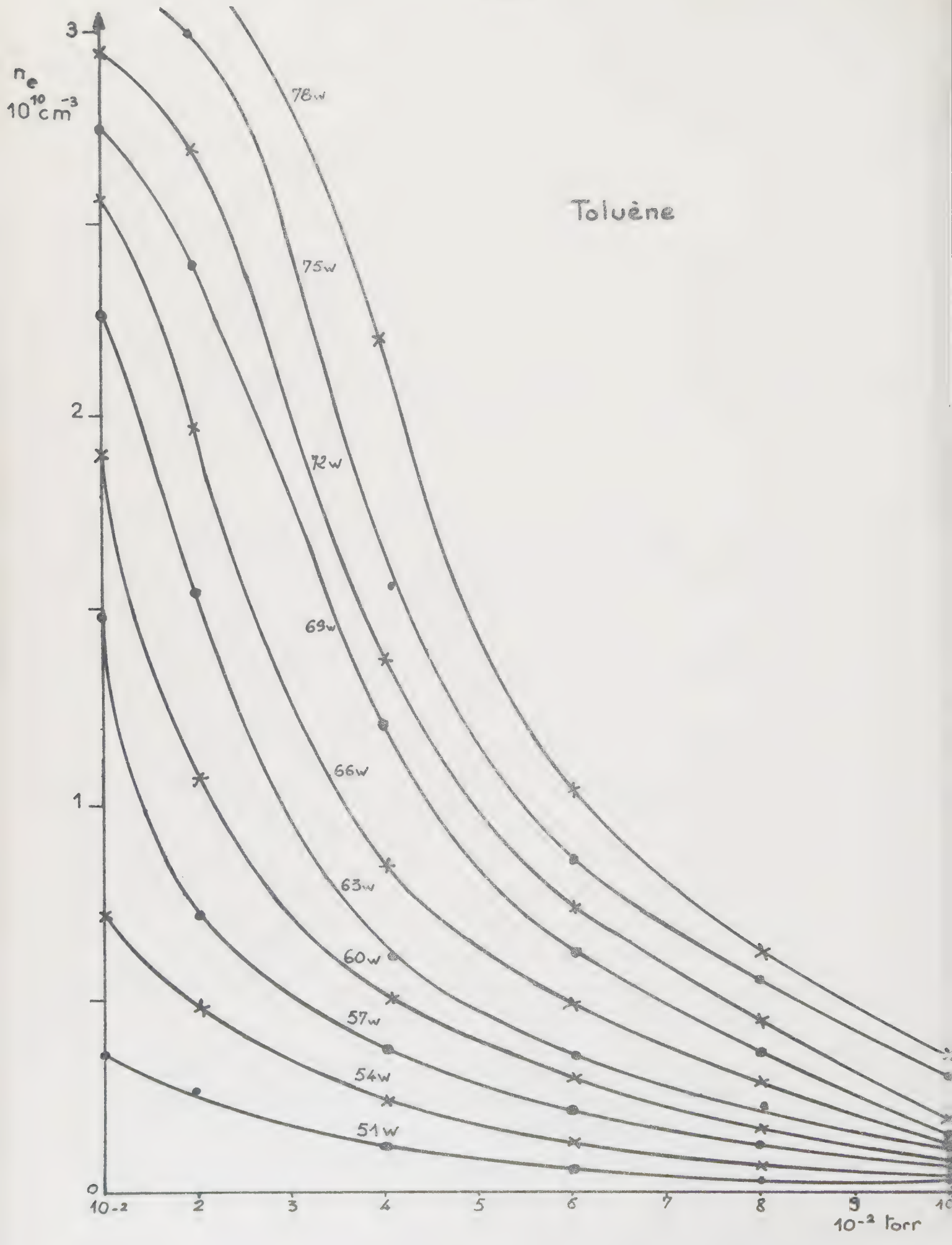

n_e
10^{10} cm^{-3}
Toluène
78w
75w
72w
69w
66w
63w
60w
57w
54w
51w
0
1
2
3
10-2
2
3
4
5
6
7
8
9
10
10^{-2} torr

FIGURE 15.

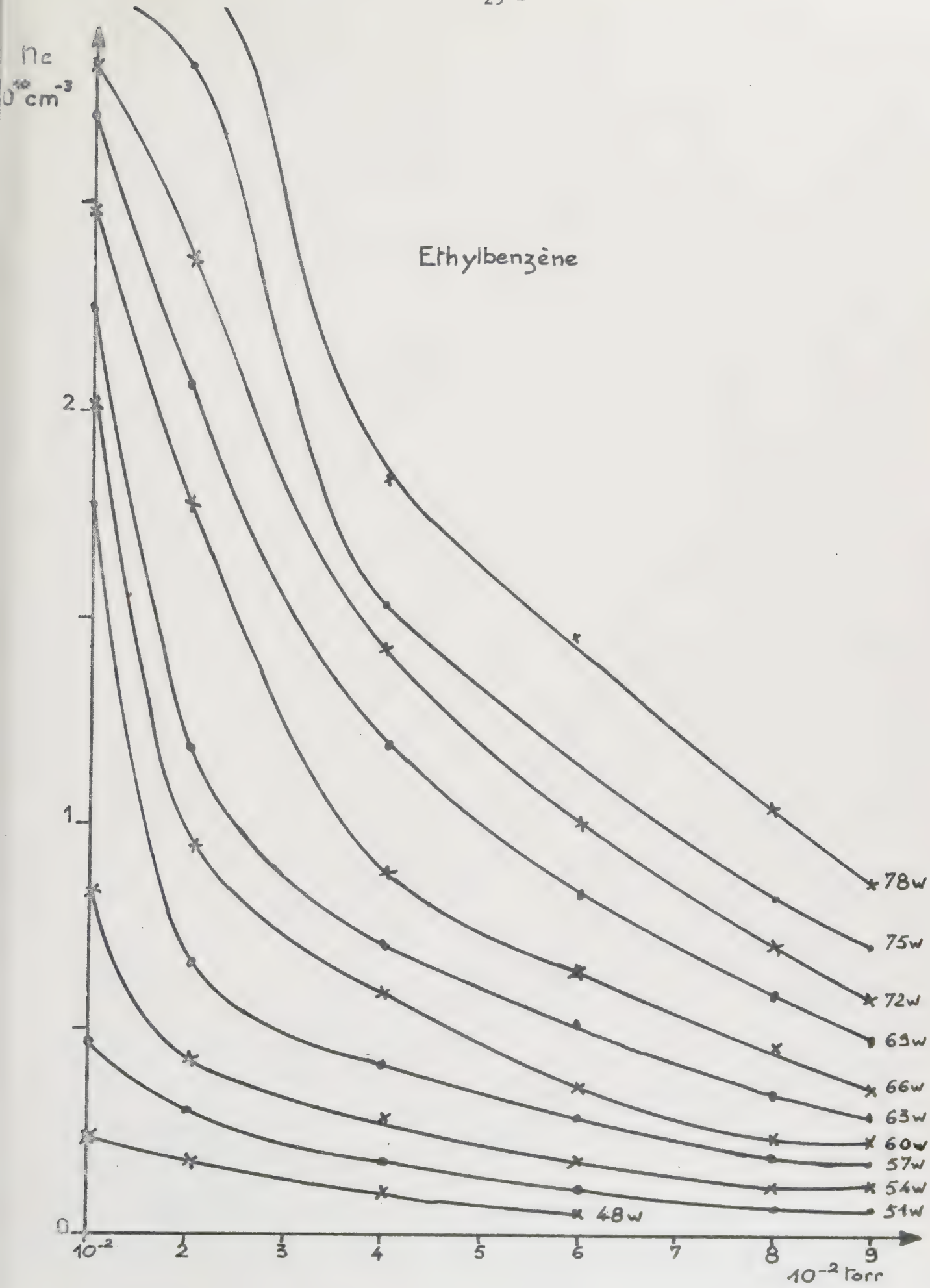

ne
10^{10} cm^{-3}
Ethylbenzène
2
1
0
78w
75w
72w
69w
66w
63w
60w
57w
54w
51w
48w
10^{-2}
2
3
4
5
6
7
8
9
10^{-2} Torr

FIGURE 16.

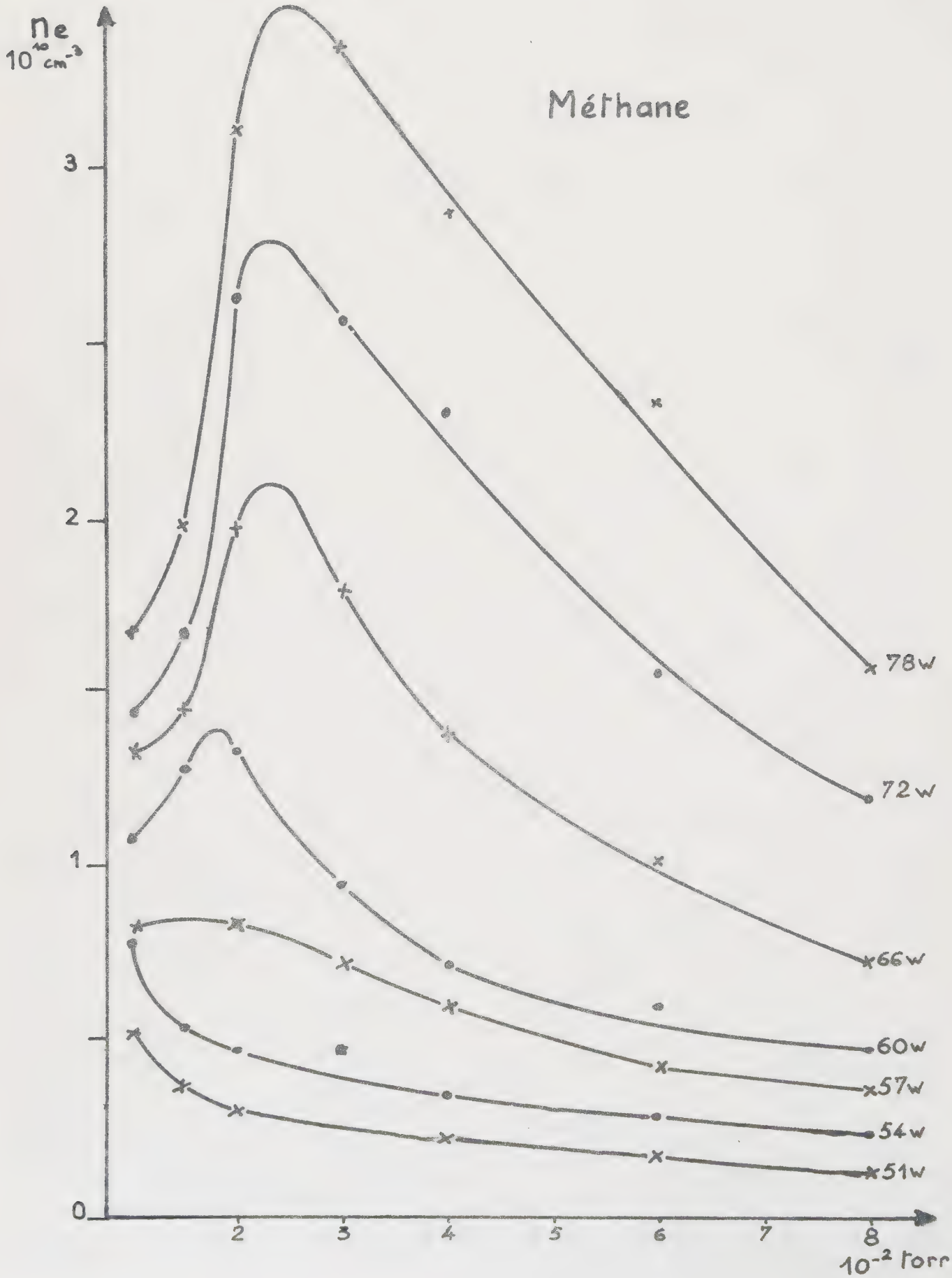
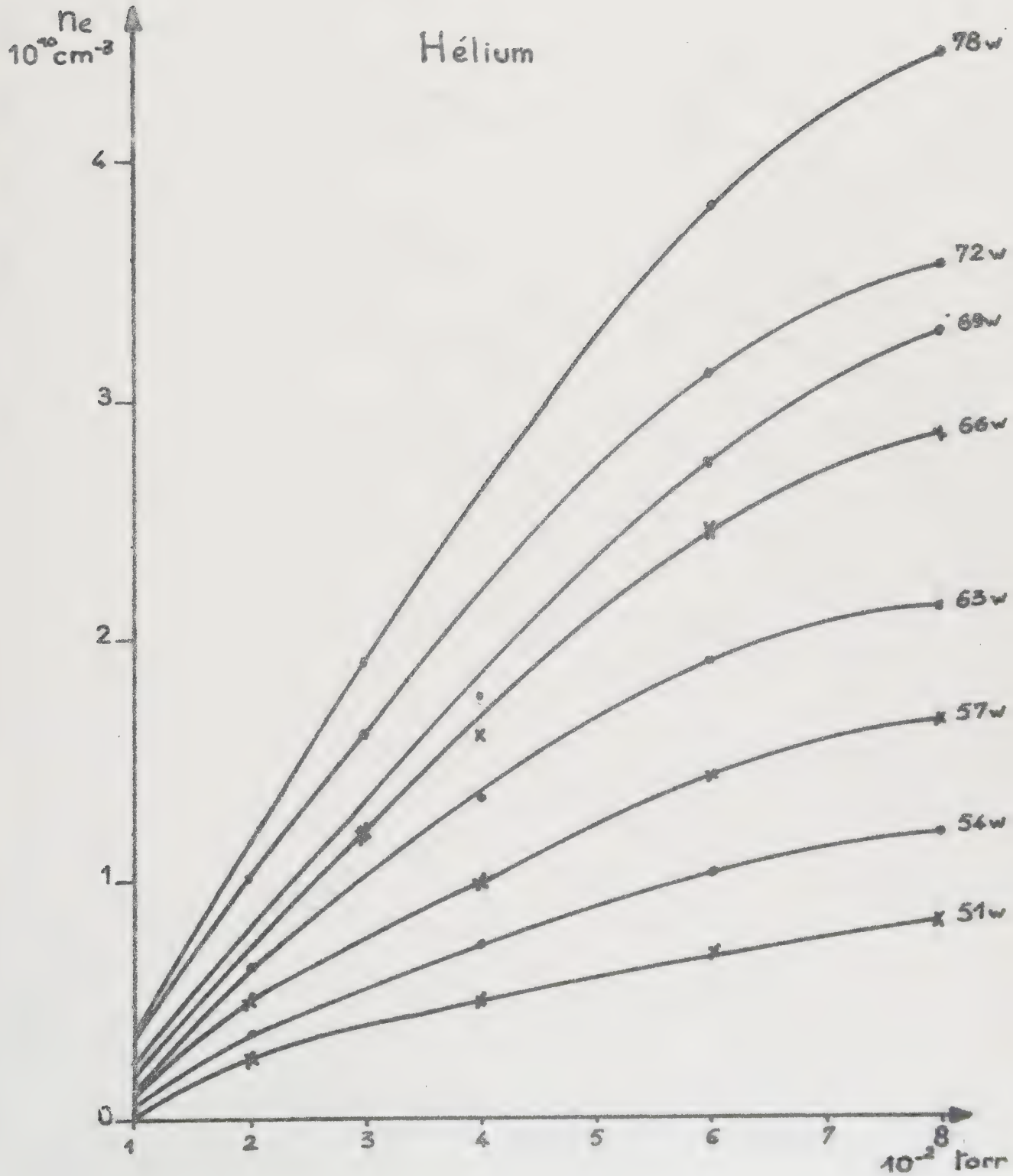

ne
10^{10} cm^{-3}
Méthane
3
2
1
0
78w
72w
66w
60w
57w
54w
51w
2
3
4
5
6
7
8
10^{-2} torr

FIGURE 17.


ne
10^{10} cm^{-3}
Hélium
78w
72w
69w
66w
63w
57w
54w
51w
0
1
2
3
4
1
2
3
4
5
6
7
8
10^{-2} Torr

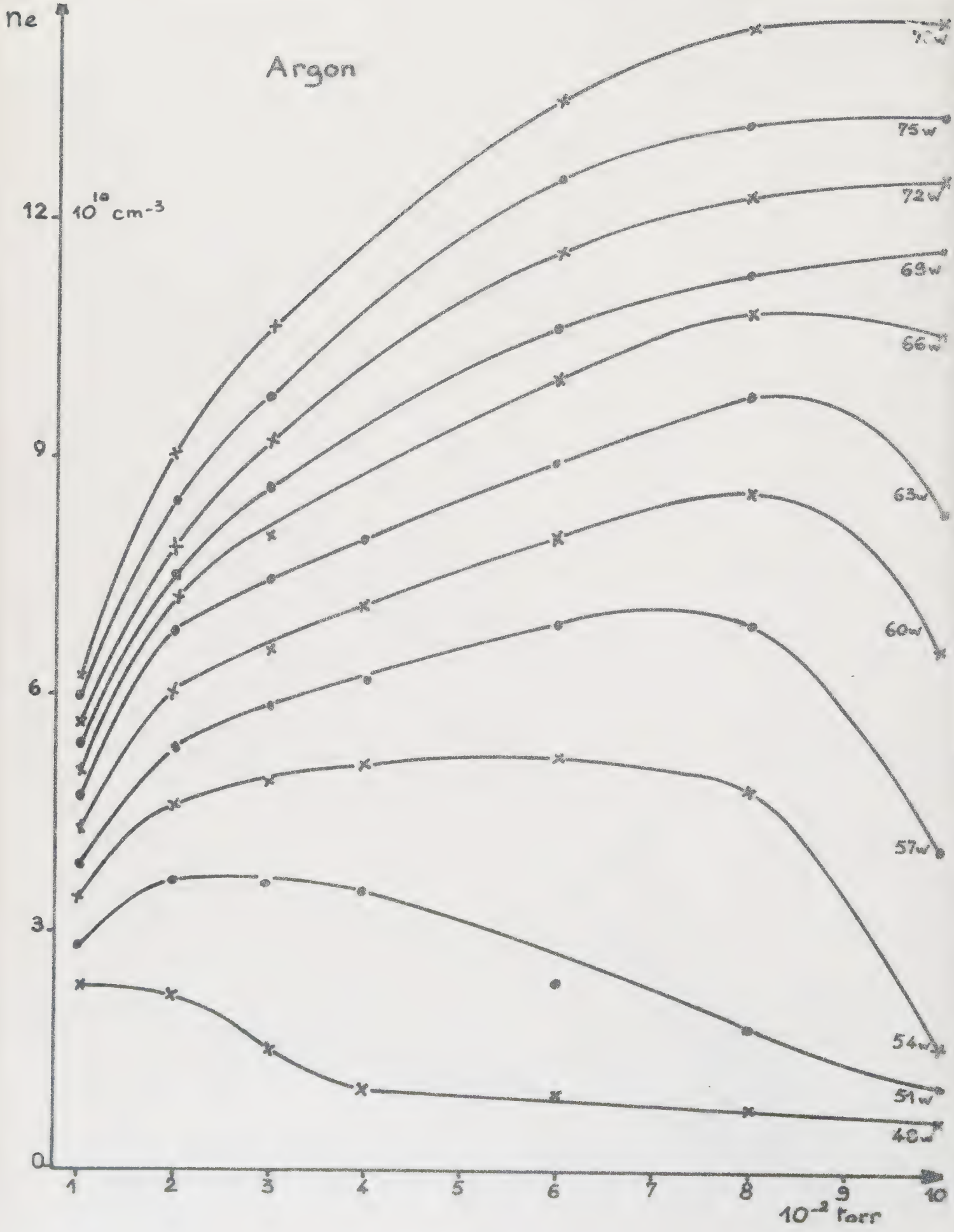

ne
Argon
12
10^{10} cm^{-3}
9
6
3
0
75w
72w
69w
66w
63w
60w
57w
54w
51w
48w
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
10^{-2} torr

FIGURE 19.

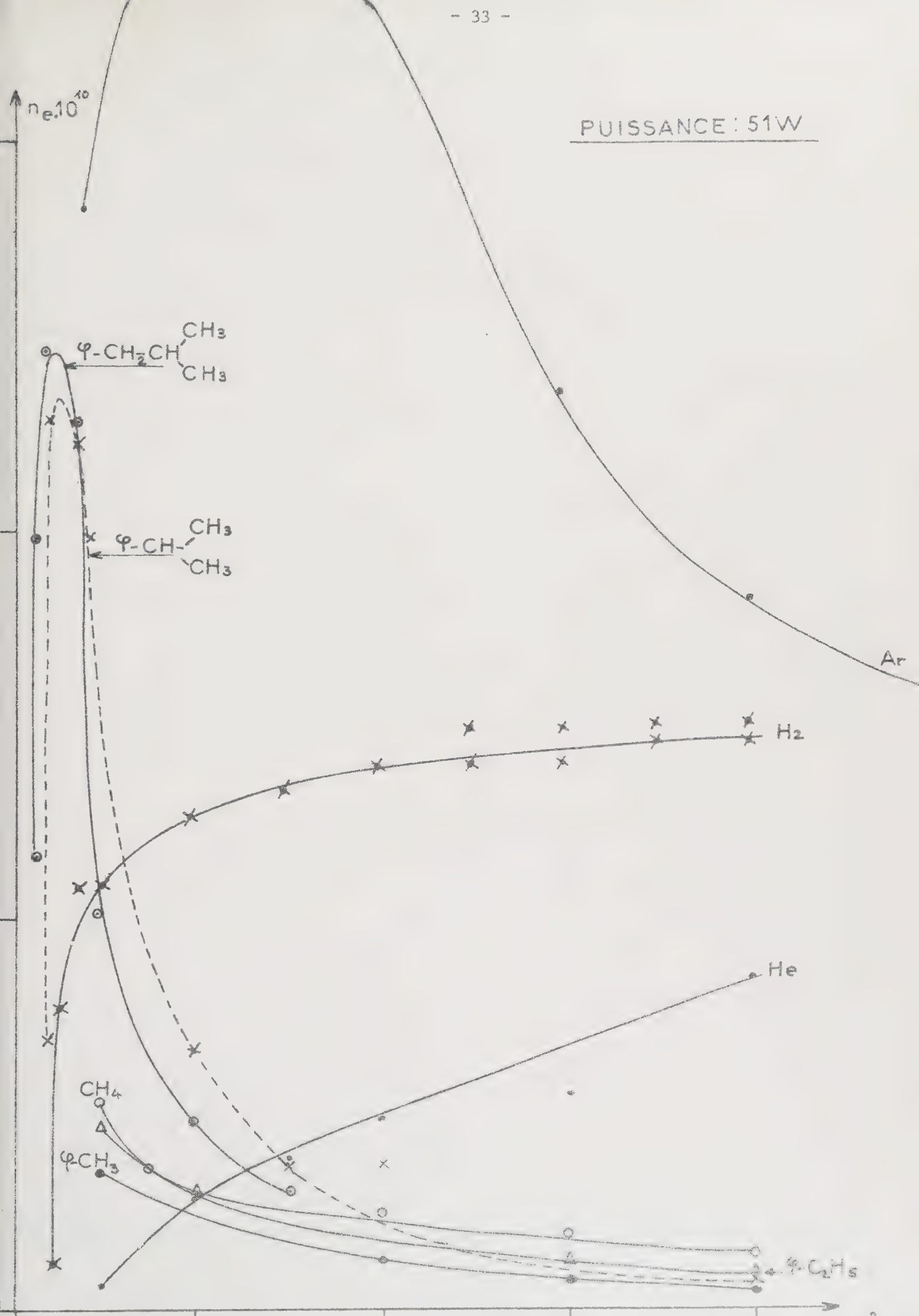

$n_e.10^{10}$
PUISSANCE : 51W
φ-CH₂CH(CH₃)(CH₃)
φ-CH(CH₃)(CH₃)
Ar
H₂
He
CH₄
φ-CH₃
φ-C₂H₅
0
2
4
6
8
P.(10⁻² Torr)

FIGURE 26

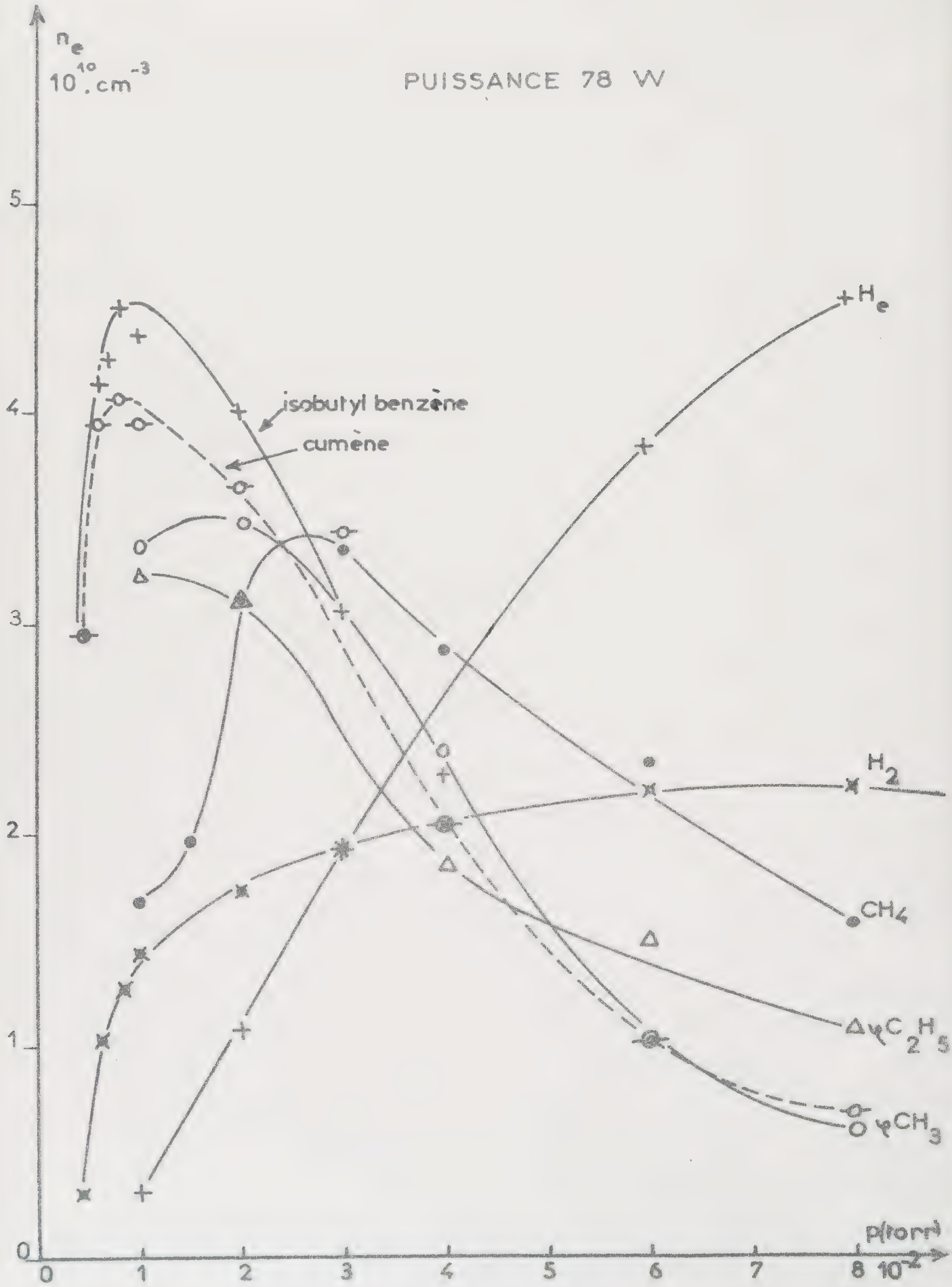

n_e
$10^{10}.cm^{-3}$
PUISSANCE 78 W
isobutyl benzène
cumène
H_e
H_2
CH_4
$\Delta\varphi C_2H_5$
φCH_3
p(torr)
10^{-2}
0
1
2
3
4
5
6
7
8

FIGURE 21

tration électronique se stabilise vers 2.10^9 cm^{-3}.

Les courbes obtenues pour la densité électronique dans l'argon sont nettement au-dessus de celles obtenues pour les autres substances étudiées (Fig. 20 ; à l'échelle de la Fig. 21, nous n'avons pu la faire figurer). A 78 W, nous avons, pour l'argon, une densité de 6.10^{10} à 2.10^{11} cm^{-3}. Pour les autres substances, la moyenne des densités se situe autour de $2,4.10^{10}$ cm^{-3} avec une forte variation pour l'hélium de 4.10^9 à 45.10^9 cm^{-3}.

Les différences de densités observées dans l'hélium et l'argon s'expliquent par leurs probabilités d'ionisation différentes pour une même énergie fournie au plasma. Les seuils d'ionisation sont respectivement de 24,6 et 15,8 eV et de plus, la section efficace d'ionisation près du seuil est plus faible pour l'hélium que pour l'argon. |18|. Il y aura donc une production plus grande d'électrons dans un plasma d'argon que dans un plasma d'hélium. De plus, la disparition d'électrons est plus lente dans l'argon que dans l'hélium (2.4.1.4.) du fait du rapport de masses des ions et, à l'équilibre, la concentration électronique est plus élevée dans l'argon que dans l'hélium.

Pour expliquer l'allure des courbes obtenues pour l'argon et l'hélium, nous pouvons calculer le libre parcours moyen des électrons dans ces plasmas.

Nous avons : $\lambda_{eo} = \frac{1}{n_o \sigma_{eo}} = \frac{v_e}{\nu_c}$

σ_{eo} section efficace totale de collision élastique,
v_e vitesse électronique,
n_o nombre de particules neutres,
ν_c fréquence de collisions élastiques,

à 4 eV $\sigma_{eo} = 6,5.10^{-16}$ cm^2 pour l'hélium |18|
$\sigma_{eo} = 5,5.10^{-16}$ cm^2 pour l'argon.

Pour l'hélium, nous obtenons : $\lambda_{eo} = 0,42$ cm à 10^{-1} Torr
$\lambda_{eo} = 4,2$ cm à 10^{-2} Torr.

Pour l'argon, nous obtenons : $\lambda_{eo} = 0{,}5$ cm à 10^{-1} Torr
$\lambda_{eo} = 5$ cm à 10^{-2} Torr.

A 10^{-1} Torr, le libre parcours moyen des électrons est inférieur aux dimensions transversales du récipient (de l'ordre de 2 cm) ; à pression plus faible, le libre parcours moyen augmente et devient supérieur aux dimensions du récipient.

Beaucoup d'électrons disparaissent ainsi aux basses pressions et la concentration électronique diminue.

Pour les hydrocarbures, les diamètres moléculaires (de l'ordre de 6 Å) [37] sont plus importants que pour les gaz rares (2 à 3 Å) ; les sections efficaces de collision élastique sont donc plus grandes. Si nous prenons le cas du cumène, dont nous avons mesuré la fréquence de collisions élastiques sous une pression de 7.10^{-2} Torr ($\nu_c = 6.10^9$ sec^{-1}), nous avons, pour une température électronique de 4 eV, un libre parcours moyen dont l'ordre de grandeur est de quelques dixièmes de millimètre. Lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen diminue. Dans un plasma d'hydrocarbure, il devient alors très faible quand la pression augmente et la perte d'énergie par collisions élastiques cesse d'être négligeable. Si la fréquence de collisions inélastiques augmente dans le même rapport que ν_c, les électrons sont "refroidis" plus énergiquement quand la pression augmente. Les possibilités d'ionisation deviennent alors de plus en plus faibles, d'où une décroissance rapide de n_e en fonction de la pression.

Il faut noter aussi que le maximum observé pour n_e est plus faible mais plus aigu à faible énergie qu'à forte énergie. A faible énergie, le champ électrique plus faible communique moins d'énergie aux électrons et, à partir d'une valeur critique de l'énergie électronique, l'ionisation se fait moins facilement. De plus, la position de ces maximum varie d'un composé à un autre, surtout à forte énergie. Nous obtenons la classification suivante des pressions auxquelles se prosuisent les maximums :

$$P_{n_e max}(C_6H_5\ i\ C_4H_9) \simeq P_{n_e max}(C_6H_5\ i\ C_3H_7) < P_{n_e max}(C_6H_5\ C_2H_5)$$

$$< P_{n_e max}(C_6H_5\ CH_3) < P_{n_e max}(CH_4).$$

Si nous prenons les sections efficaces d'ionisation du toluène et de l'éthylbenzène établies à 20 volt, |34|, cette section efficace est plus élevée pour l'éthylbenzène que pour le toluène. En partant d'une pression faible, on doit donc atteindre plus rapidement un maximum d'ionisation, donc d'électrons avec l'éthylbenzène qu'avec le toluène et ceci avec les électrons de faible énergie de notre décharge (Fig. 21).

Nous remarquons aussi que les énergies de dissociation de la liaison la plus faible de ces molécules sont respectivement dans l'ordre |38|.

C_6H_5 i-C_4H_9	C_6H_5 i-C_3H_7	C_6H_5 C_2H_5	C_6H_5 CH_3	CH_4	H_2
2,36 eV	2,64	2,73	3,36	4,42	4,48

Si le processus de dissociation est le principal responsable du refroidissement des électrons, on voit que, pour les premières molécules du tableau, ce refroidissement est plus énergique que pour les derniers. Ce qui explique que la pression, donc les collisions, augmentant, les électrons énergétiques deviennent de moins en moins nombreux et les possibilités d'ionisation diminuent, donc la concentration électronique. (cf. Fig. 20 et 21).

Par les sections efficaces totales d'ionisation et le "refroidissement" des électrons par collisions inélastiques, on peut ainsi expliquer qualitativement la forme et les positions relatives des courbes de concentration électronique en fonction de la pression pour les hydrocarbures aromatiques.

2.4.2.3.- Relaxation de la densité électronique.-

Nous étudions la relaxation de la densité électronique dans la post-décharge. A cet effet, l'oscillateur d'excitation du plasma est modulé par une tension rectangulaire de fréquence variable. Le montage de mesure de la densité (Fig. 12) est légèrement modifié. Le carcinotron, au

lieu d'être modulé par la dent de scie de l'oscilloscope, l'est par une dent de scie fournie par un générateur extérieur. Pour avoir le temps en abscisse, nous appliquons les dents de scie de modulation sur les plaques verticales de l'oscilloscope. Le Wehnelt de l'oscilloscope est modulé par le pic d'absorption de la cavité amplifié et mis en forme d'aiguille. Lorsque la cavité entre en résonance, nous obtenons un point brillant en surimpression sur les dents de scie. La variation de la fréquence de résonance, donc de la densité électronique, est représentée sur l'écran par une courbe en pointillés. |19||21|.

Nous prenons comme ordre de grandeur du temps de relaxation de la densité électronique le temps que met la densité à décroître de 90 %.

Pour les hydrocarbures aromatiques, ce temps de relaxation augmente avec la pression et varie de 36 µs (à 4.10^{-2} torr) à 65 µs à (10^{-1} torr). Nous prendrons comme ordre de grandeur de la durée de vie de l'électron libre, la valeur de 40 µs en régime stationnaire pour une pression de 8.10^{-2} torr (densité réduite d'un facteur e). En effet, dans la post-décharge, le plasma est contrôlé par diffusion tout comme en régime stationnaire, et le processus de pertes de charges est donc le même. Toutefois, ceci n'est valable qu'en première approximation car en régime permanent, les électrons subissent, à chaque instant, l'influence du champ électrique appliqué.

3.- PHENOMENES FONDAMENTAUX DANS UNE DECHARGE RADIOFREQUENCE.- (Rappels).-

3.1.- Introduction.-

Dans une décharge électrique dans un gaz, les particules du gaz obéissent à un certain nombre de lois dont l'importance relative varie suivant les conditions dans lesquelles on opère.

Dans ce chapitre, nous passons en revue les principaux phénomènes et nous précisons leur importance dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire pour une pression comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} torr environ, une puissance délivrée par l'oscillateur (à la fréquence de 50 MHz) d'une cinquantaine de watts et un récipient cylindrique de diamètre 2,5 cm où le plasma occupe une longueur d'environ 50 cm.

L'existence d'un plasma est régie par divers processus de production et de perte d'électrons, par le comportement de ces électrons dans le champ électrique appliqué, et conditionnée par l'environnement : ions et molécules neutres. Les propriétés de ces molécules interviennent et nous verrons que, à partir des composés organiques, on peut espérer la formation importante de radicaux libres.

3.2.- Production d'électrons.-

Les électrons peuvent être produits de deux façons différentes : l'ionisation des particules présentes dans le plasma et l'émission secondaire d'électrons à partir des parois qui sont frappées par des électrons. Cependant, nous verrons que dans notre cas, l'émission secondaire peut être considérée comme négligeable.

3.2.1.- Ionisation.- [30].

En régime permanent, dans une décharge radiofréquence en phase gazeuse, les électrons sont produits par ionisation des molécules par impact électronique :

$$e + A \rightarrow 2\,e + A^{+}$$

Dans une décharge, seule une faible proportion d'électrons possède l'énergie suffisante pour ioniser les molécules ; ce sont les électrons qui, dans la distribution des énergies électroniques, se trouvent dans la queue de haute énergie de cette distribution.

Si nous avons la fonction suivante de distribution des énergies électroniques :

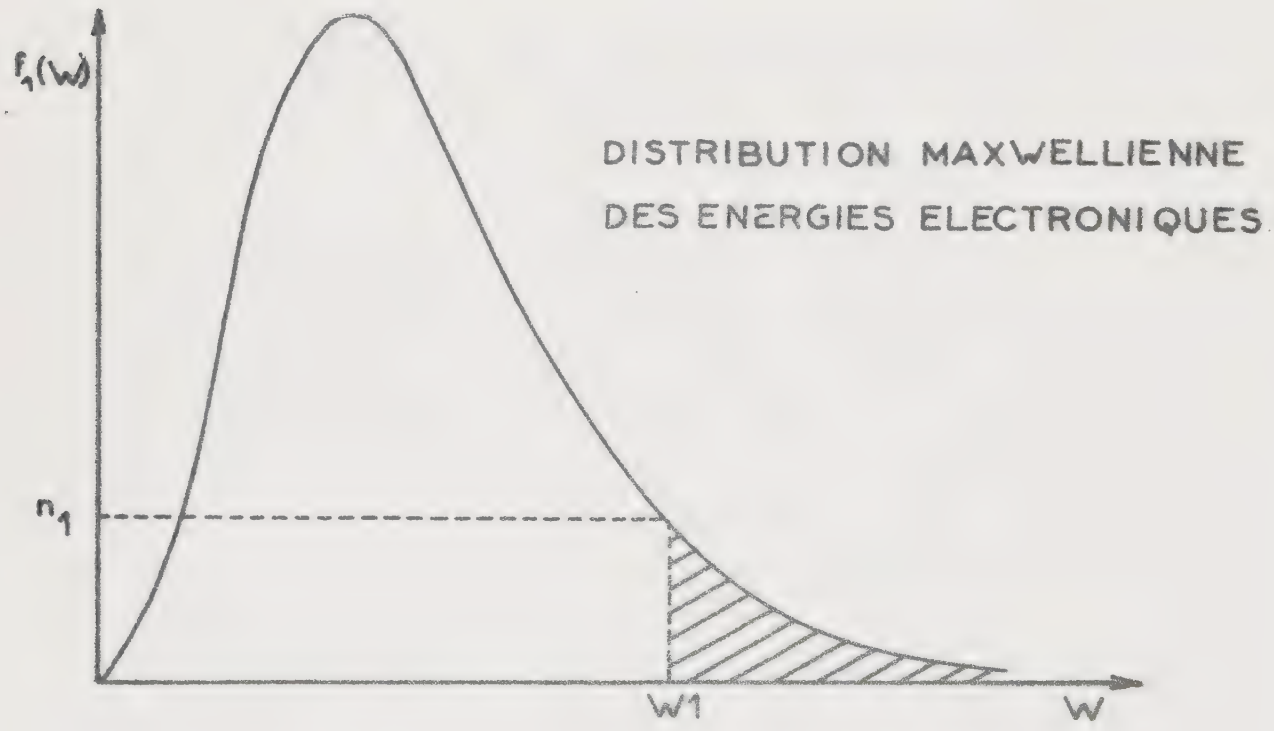


Fig. 22

le nombre d'électrons possédant une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation sera :

$$n = K \int_{W_1}^{\infty} f(W)\, dW$$

et est représenté par la partie hachurée sur la figure.

Si l'on suppose constantes les sections efficaces d'ionisation, plus l'énergie d'ionisation sera élevée, moins il y aura d'électrons capables d'effectuer cette ionisation et il y aura donc moins d'électrons formés. Ceci est valable pour des conditions identiques de pression et d'excitation. Une mesure de la densité électronique pour divers gaz appartenant à la série des gaz rares montre que cette densité varie effectivement en sens inverse de l'énergie de première ionisation.

Nous mentionnons également, pour mémoire, que des ions négatifs peuvent exister dans une décharge. Ainsi, dans certaines conditions, en général à basse pression, on observe la présence de "plasmoïdes" qui se manifestent dans notre enceinte sous forme d'ellipsoïdes de révolution plus brillants que la décharge elle-même. Ces plasmoïdes sont constitués d'une accumulation d'ions négatifs.|31|.

A forte pression (p = 20 Torr), dans une décharge microonde, STREITWIESER et WARD |11| supposent la formation d'ions négatifs dans un plasma de toluène dilué par de l'hélium.

3.2.2.- Electrons secondaires.-

Lorsque la pression dans la décharge est faible (inférieure à 10^{-2} Torr environ), le libre parcours moyen des électrons peut être supérieur aux dimensions du récipient et les électrons iront frapper les parois. Sur la paroi, l'électron peut subir une réflexion, une neutralisation ou encore créer un nouvel électron par émission secondaire. |32|. Le rendement d'émission secondaire devient supérieur à l'unité dès que l'énergie des électrons incidents dépasse une quarantaine d'eV dans le cas du verre Pyrex. La création de ces électrons secondaires assure ainsi l'entretien de la décharge.

Mais, dans notre décharge où la pression est plus élevée, les collisions électron - neutres sont fréquentes, l'énergie moyenne des électrons est faible (quelques électronvolts) et l'émission secondaire peut être considérée comme négligeable.

3.3.- Mécanismes de perte d'électrons.-

En régime stationnaire, la concentration électronique reste constante ; il y a donc autant d'électrons perdus qu'il y en a de produits. Les mécanismes de perte d'électrons sont très nombreux ; on peut les classer en deux catégories générales :

a) la recombinaison volumique ;

b) la diffusion suivie d'une recombinaison sur les parois.

3.3.1.- Recombinaison volumique.-

Lorsque la densité électronique dans un plasma est assez grande, les phénomènes de recombinaison entre ions et électrons peuvent devenir importants.

Le taux de disparition des électrons peut s'écrire en considérant qu'il s'agit d'un plasma électriquement neutre |18||30| :

$$\frac{d\, n_e}{dt} = - \alpha\, n_e^2 \qquad (1)$$

α étant le coefficient de recombinaison.

La vitesse de recombinaison volumique est d'autant plus grande que n_e est plus grand.

Lorsque α est constant, nous avons affaire à une recombinaison à deux corps et l'intégration de la formule précédente donne :

$$\frac{1}{n_e(t)} = \frac{1}{n_e(0)} + \alpha(t - t_o)$$

Dans le cas de collision triple, α est proportionnel à n_e et par intégration, on obtient :

$$\frac{1}{n_e^2(t)} = \frac{1}{n_e^2(t)} + 2k(t - t_o)$$

Les phénomènes de recombinaison sont très divers et leurs importances relatives sont inégales. Nous reprenons ici la classification faite par FITE. |30|.

a) Recombinaison dissociative :

Lorsqu'il y a des ions moléculaires dans la décharge, il peut apparaître un processus de recombinaison dissociative :

$$e + AB^+ \rightarrow A + B$$

Le coefficient de recombinaison dissociative est de l'ordre de 10^{-7} cm^3 s^{-1} . |30|.

Pour des densités électroniques de 10^{10} cm^{-3}, la durée de vie de l'électron par rapport à cette recombinaison est de l'ordre de la milliseconde. |30|.

b) Recombinaison à trois corps :

$$A^+ + e + e \rightarrow A + e$$

Ce phénomène ne devient important qu'à partir de concentrations électroniques de 10^{12} cm^{-3}, |30| et ne concerne pas nos plasmas.

c) Recombinaison radiative :

$$A^+ + e \rightarrow A + h\nu$$

Ce phénomène est très lent et négligeable. Le coefficient de recombinaison radiatif est 10^5 plus faible que la recombinaison dissociative. |30|.

d) Attachement dissociatif :

$$e + AB \rightarrow A + B^-$$

C'est un processus rapide (1 µsec) mais l'ion négatif B^- est peu stable et cette réaction est suivie aussitôt par une réaction de détachement associatif. |30|.

$A + B^- \rightarrow AB + e$ qui est également un processus très rapide. En régime permanent, ces deux effets se neutralisent mais cependant il peut y avoir une neutralisation mutuelle entre ions négatifs et positifs.

Dans l'équation (1), en généralisant le coefficient α (coefficient de recombinaison effectif), on a :

$$\alpha = \alpha_d + \lambda \alpha_i$$

avec α_d : coefficient de recombinaison dissociatif,

α_i : coefficient de neutralisation mutuelle entre ions positifs et négatifs,

λ : rapport des concentrations des ions négatifs et des électrons.

En fait, dans notre plasma haute fréquence, ces phénomènes de recombinaison en volume sont faibles et le phénomène essentiel de perte d'électrons, comme nous le verrons plus loin, est la diffusion ambipolaire suivie de recombinaison en surface.

3.3.2.- Phénomènes de diffusion.-

3.3.2.1.- Diffusion libre.- |18||30|.

Dans notre plasma, les électrons ont une température élevée, et on aura alors les manifestations d'une température cinétique, entre autres la diffusion par collisions élastiques. La densité de courant aura pour expression :

$$\vec{S}_e = n_e \langle \vec{v}_e \rangle$$

ou

$$\vec{S}_e = - D_e \vec{\nabla} n_e$$

$\langle \vec{v}_e \rangle$ est la vitesse moyenne des électrons,

n_e la densité des électrons et

D_e le coefficient de diffusion des électrons.

Si un champ électrique est superposé, il y aura également un terme de mobilité :

$$\vec{S}_e = - D_e \vec{\nabla} n_e - n_e \mu_e \vec{E} \qquad (2)$$

μ_e est le coefficient de mobilité électronique,
E est le champ électrique appliqué.

Suivant que le mouvement des électrons est contrôlé soit par la diffusion, soit par le champ, c'est le premier ou le deuxième terme qui sera prédominant.

La mobilité a pour expression :

$$\mu = \frac{q}{m \nu_c} \qquad (3)$$

et le coefficient de diffusion est défini par la relation d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{m \nu_c} \qquad (4)$$

avec ν_c fréquence de collision élastique.

q, m et T sont la charge, la masse et la température de la particule considérée (électron ou ion).

Pour les ions, on a une équation analogue à (2) et on voit que les électrons diffuseront et réagiront au champ électrique plus rapidement que les ions, du fait de leur masse.

3.3.2.2.- Diffusion ambipolaire.- |18||30|.

Dans un plasma, les nombres d'ions (n_i) et d'électrons (n_e) sont en nombres égaux (n). Si l'on suppose une diffusion libre des particules

chargées, les électrons diffusent plus vite que les ions. Mais alors, ils laissent derrière eux un surcroît d'ions rendant le plasma localement positif. Le champ électrique ainsi créé tend à s'opposer à la diffusion des électrons qui sont retenus dans leur mouvement. Les deux espèces de particules diffusent donc solidairement. C'est le phénomène de diffusion ambipolaire. L'équation de conservation des électrons dans un plasma contrôlé par diffusion ambipolaire s'écrit, en régime stationnaire |18| :

$$\frac{dn}{dt} = \nu_i \, n + D_a \, \Delta \, n = 0 \qquad (5)$$

ν_i fréquence d'ionisation,

D_a coefficient de diffusion ambipolaire.

Les densités de courant $\vec{S}_e$ et $\vec{S}_i$ sont égales et on peut écrire :

$$\vec{S} = - D_a \, \vec{\nabla} \, n$$

avec :

$$D_a = \frac{\frac{D_i}{\mu_i} + \frac{D_e}{\mu_e}}{\frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_e}}$$

Si : $$\frac{1}{\mu_i} >> \frac{1}{\mu_e}$$

on a, en tenant compte de (3) et (4) :

$$D_a = \frac{k\mu_i}{e} (T_i + T_e) = D_i \, (1 + \frac{T_e}{T_i})$$

Pour une décharge dans un gaz raréfié $T_e >> T_i$, et la diffusion ambipolaire est plus rapide que la diffusion des ions libres.

De même, la diffusion ambipolaire est plus lente que ne le serait la diffusion d'électrons libres. Les ions ont un effet de freinage sur les électrons dont la diffusion est ainsi atténuée : ils ont tendance

à rester dans le gaz et à s'éloigner des parois où ils seraient perdus pour la décharge.

Comme le montre DELCROIX |18|, la diffusion ambipolaire s'établit lorsque la longueur de Debye λ_D est très supérieure à la longueur de diffusion Λ reliée à la géométrie du plasma (pour un plasma cylindrique de longueur L très grande par rapport au rayon R : $\Lambda \simeq \frac{R}{2,4}$)

$$\lambda_D \ll \Lambda$$

On tend vers la diffusion libre lorsque $\lambda_D \gg \left|\frac{\mu_e}{\mu_i}\right| \Lambda$.

Comme nous le verrons plus loin, § 4.1., c'est la première condition qui est remplie ; notre décharge est donc contrôlée par diffusion ambipolaire. En outre, BURGER |39| a montré, en résolvant numériquement l'équation (5) et en comparant avec les résultats expérimentaux (profil radial de densités électroniques) que le plasma radiofréquence obtenu dans nos conditions expérimentales est contrôlé par diffusion.

3.4.- Mouvement des électrons dans un champ électrique alternatif.-

3.4.1.- Mouvement de l'électron libre.- [30].

Lorsque l'on applique une différence de potentiel sur une enceinte contenant un gaz raréfié, un champ électrique existe à l'intérieur. Nous supposons qu'un électron libre est produit dans l'enceinte (par un rayon cosmique par exemple). Le champ électrique communique une accélération à l'électron :

$$\dot{\vec{v}} = \frac{q}{m} \vec{E} \qquad (6)$$

Cette accélération agira jusqu'à ce que l'électron entre en collision avec une molécule. Si l'énergie de l'électron est faible au moment de la collision, il n'y a que collision élastique et faible perte d'énergie. Lorsque cette énergie est plus importante, elle peut être cédée, au cours de la collision, à la molécule qui est alors excitée par cet apport d'énergie. Si l'énergie est encore plus importante, il y a ionisation. Ce dernier processus est nécessaire pour assurer la production d'électrons et compenser les pertes par recombinaison.

Si le libre parcours moyen de l'électron est très élevé, l'électron oscillera avec le champ. Avec un champ de la forme $E = E_o \cos \omega t$, on a :

$$\dot{v} = \frac{q}{m} E_o \cos \omega t \qquad (7)$$

ce qui donne :

$$v = \frac{q\, E_o}{m\omega} \sin \omega t \qquad (8)$$

La puissance P prise au champ est donnée par :

$$P = q\, E\, v = \frac{q^2 E_o^2}{m\omega} \cos \omega t \sin \omega t \qquad (9)$$

Pour un cycle complet, le transfert d'énergie du champ à l'électron est nul, ceci du fait du déphasage du champ avec la vitesse de l'électron.

L'énergie maximum acquise par un électron dans de telles conditions serait :

$$W_{max} = \frac{1}{2} m v^2_{max} = \frac{1}{2} \frac{q^2 E_o^2}{m\omega^2}$$

Dans nos conditions, pour un champ électrique de fréquence 5.10^7 Hz et d'intensité environ 30 V/cm, l'énergie maximum des électrons serait de 8 eV. Cette énergie serait à peine suffisante pour ioniser les hydrocarbures aromatiques et très insuffisante pour ioniser l'argon et l'hélium par exemple.

3.4.2.- Mouvement d'un électron dans son environnement.-

Les collisions sont nécessaires pour que les électrons puissent accumuler de l'énergie. Au cours d'une alternance du champ, celui-ci communique à l'électron de l'énergie cinétique, puis cet électron est dévié par collision ; de l'énergie parallèle au champ électrique est ainsi convertie en énergie perpendiculaire à ce champ et ainsi de suite pour les alternances successives. On obtient ainsi, pratiquement, après quelques chocs, l'équipartition de l'énergie entre les trois directions de l'espace.

3.4.2.1.- Collisions élastiques.- |18||30|.

On peut ajouter à l'équation (5) un terme correctif tenant compte de la perte d'énergie cinétique par collision élastique. Si ν_c est la fréquence de collisions et v la vitesse moyenne des électrons, et en supposant que la vitesse moyenne est nulle après une collision, nous avons dans un champ alternatif :

$$\frac{d\langle v\rangle}{dt} = \frac{q\,E_o}{m} \cos \omega t - \nu_c \langle v\rangle$$

Pour un cycle, nous avons alors la puissance suivante délivrée aux électrons :

$$P = \frac{1}{2} \frac{q^2 E_o^2}{m} \frac{\nu_c}{\nu_c^2 + \omega^2} \qquad (9)$$

Si la pulsation ω croît, la puissance diminue à moins d'augmenter également ν_c, c'est-à-dire la pression, pour une même valeur du champ. Si ω reste inférieure à ν_c, il n'y a pas d'influence de la fréquence du champ sur l'énergie cédée à un électron.

3.4.2.2.- Collisions inélastiques.-

Dans les collisions élastiques, il y a seulement échange d'énergie cinétique entre les deux particules en collision. Dans les collisions inélastiques il y a transfert d'énergie cinétique de l'électron à une molécule ou un ion avec ionisation ou excitation ou dissociation de cette molécule ou de cet ion.

3.5.- Comportement des particules neutres.-

3.5.1.- Excitation.-

Les électrons, s'ils sont assez rapides, peuvent exciter ou ioniser les molécules dans la décharge. Les seuils d'excitation sont plus bas que les seuils d'ionisation et de plus la section efficace d'excitation augmente plus vite au-delà de ce seuil que la section efficace d'ionisation au-dessus du seuil d'ionisation. |30|. Ainsi, la distribution de l'excitation dans une décharge de ce type sera plus grande que l'ionisation.

Les effets de l'excitation :

$$e + A \rightarrow e + A^*$$

dépendent de la durée de vie de l'état excité A^*. En général, la durée de vie est brève et un photon est émis ; la molécule ou l'atome retourne à son état initial.

Mais, si l'état excité est métastable, la durée de vie peut être beaucoup plus grande, c'est le cas des états triplets par exemple. Dans ce cas, la molécule se dissocie plus facilement par exemple par collision. Des radicaux sont formés si l'on a affaire à des molécules polyatomiques.

3.5.2.- Importance des états triplets.- |35|.

Les molécules, dans leur état fondamental, se trouvent dans un état singulet. Quand une molécule reçoit de l'énergie par choc, son énergie passe à un niveau supérieur et l'état spectroscopique est toujours singulet, conformément aux règles de transition. L'état singulet excité peut perdre son énergie par retour à l'état fondamental avec émission d'un photon. C'est le phénomène de fluorescence de durée de vie brève (de l'ordre de 10^{-8} s. pour les composés aromatiques, |35|.

Mais, certaines molécules, en particulier les molécules aromatiques, avec leur système d'électrons π , sont souvent le siège de phénomènes appelés conversion interne. Dans l'état singulet excité, les électrons sont appariés et possèdent deux à deux des moments de spin de signes contraires. Les mouvements de vibration de la molécule et en particulier des protons qui possèdent un certain moment magnétique créent un champ magnétique et les électrons changent d'orientation : ils peuvent alors n'être plus appariés. L'état est alors un état triplet excité qui a une énergie inférieure à l'état singulet correspondant. Ensuite, le passage de l'état triplet à l'état fondamental, qui est une transition interdite, est plus difficile que le passage $S_1 \rightarrow S_0$. Le processus est beaucoup plus lent que la fluorescence, de l'ordre de 10^{-4} à quelques secondes |35|.

Au cours de cette durée de vie, la molécule excitée peut subir une collision et elle peut se désexciter en se dissociant en radicaux. Cependant, la compréhension en détail des procsesus d'excitation est loin d'être complète. Il n'est pas possible actuellement de prévoir d'une manière quantitative les espèces réactives qui peuvent se former dans une décharge par le processus d'excitation par impact électronique.

3.5.3.- Etats métastables provoqués par des électrons lents.- |36|.

A forte énergie, les changements d'énergie interne des molécules obéissent aux règles de transition et les transitions qui ont lieu sont optiquement permises. A mesure que l'énergie décroît, la probabilité de transitions optiquement interdites augmente. Quand les électrons ont une vitesse faible, ils peuvent être en interaction de durée assez longue avec les molécules. On peut alors penser que les transitions n'obéissent pas nécessairement au principe de Franck-Condon. L'excitation n'est pas "verticale" dans ce cas et l'énergie requise pour une telle transition $S \rightarrow E_1$ peut être beaucoup plus faible que pour une transition verticale $S \rightarrow E_2$. (Fig. 23). Selon BURTON et FUNABASHI |36|, dans les décharges, pratiquement toutes les excitations ont ce caractère interdit. Aussi, les

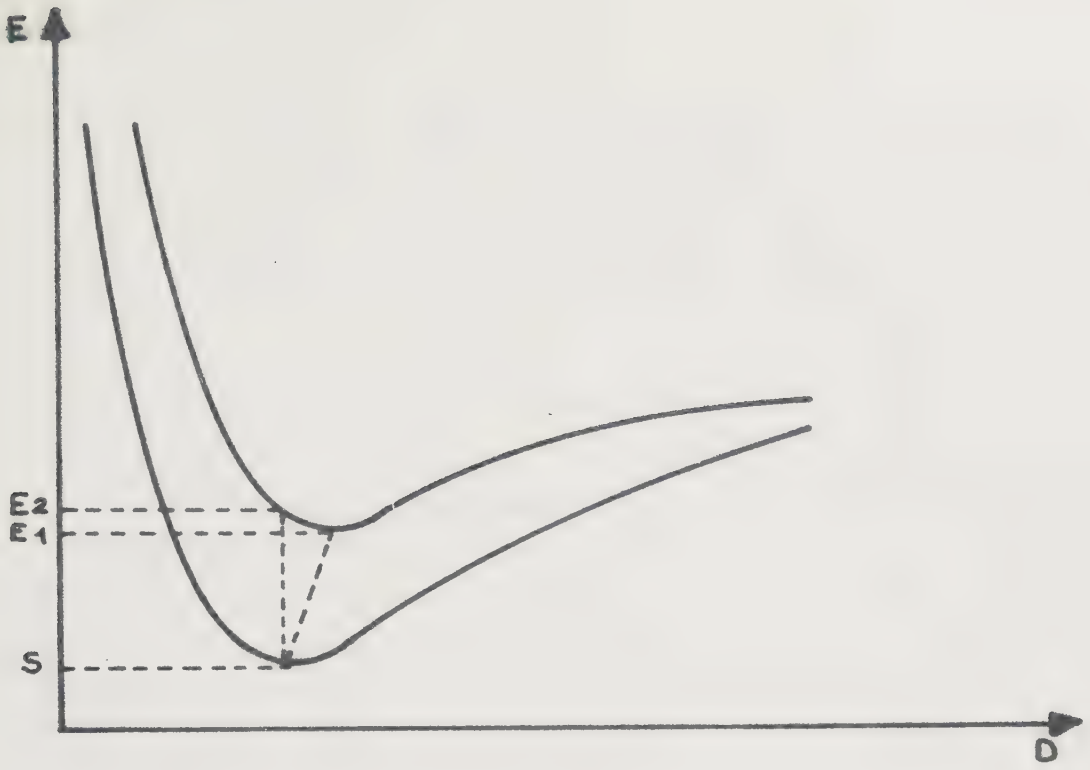


Fig. 23

molécules, ainsi excitées à des niveaux optiquement interdits, ont des durées de vie asses longues de sorte qu'elles perdent difficilement leur énergie par luminescence. L'effet énergétique se traduit alors principalement par une dissociation de la molécule.

Ce phénomène propre aux décharges est à rapprocher dans ses conséquences de l'existence d'états triplets pour les molécules aromatiques qui favorisent également la formation de radicaux libres. Dans nos décharges où se manifestent ces deux phénomènes, on peut donc s'attendre à observer de grandes concentrations de radicaux.

En chimie des radiations, la probabilité pour une molécule de subir une seconde interaction d'une espèce excitée est très faible. Dans les décharges, au contraire, une telle probabilité est très élevée. Il existe ainsi une possibilité d'excitations successives. Le niveau d'énergie atteint peut alors engendrer un processus intéressant au point de vue chimique.

3.5.4.- Phénomène de résonance.-

BURTON et FUNABASHI |36| relèvent la possibilité d'un phénomène de résonance dans l'excitation de molécules par des électrons lents. Les électrons d'une énergie bien déterminée peuvent exciter plus efficacement que d'autres, d'énergie supérieure ou inférieure, les molécules présentes dans la décharge. A différentes molécules peuvent évidemment correspondre différentes énergies de résonance. La résonance a lieu entre l'énergie des électrons et les niveaux d'énergie des molécules en présence. Pour des électrons de même énergie, on aura résonance avec des molécules possédant des niveaux d'énergie d'excitation bien déterminés. Dans notre plasma, si l'on compare le comportement des phényl n alcanes, on remarque que le n propylbenzène est beaucoup plus décomposé que les autres, il pourrait s'agir ici d'un phénomène de résonance. STREITWIESER et WARD |11|, en décharge microonde, dans l'explication du processus anionique, font également intervenir un phénomène de résonance.

4.- EVALUATION DE QUELQUES GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UNE DECHARGE RF DE 50 MHz à 8.10^{-2} TORR SUR LA VAPEUR D'UN HYDROCARBURE AROMATIQUE.-

Nous avons mesuré directement la densité électronique au moyen de la méthode de la cavité résonnante ; elle est de l'ordre de :

$$n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Par comparaison avec les mesures sur un plasma de méthane (§ 2.4.1.4.), nous pouvons prendre comme valeur de la température électronique :

$$T_e = 4 \text{ eV}.$$

4.1.- Longueur de Debye.-

La longueur de Debye peut se définir comme l'ordre de grandeur de la distance sur laquelle le potentiel de Coulomb d'un ion se trouve atténué par la présence des électrons environnants.

La longueur de Debye a pour expression |18| :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_o k T_e}{n_e e^2}}$$

Dans notre plasma $\lambda_D \simeq 0,1$ mm ; cette longueur est donc largement inférieure à la longieur de diffusion $\Lambda \simeq 5$ mm. Pour un plasma cylindrique de longueur très grande par rapport au diamètre $\Lambda \simeq \frac{R}{2,4}$ (ici R est de l'ordre du cm).

Le fait que λ_D soit très inférieur à Λ caractérise un plasma contrôlé par diffusion ambipolaire |18|.

4.2.- Fréquence de dissociation.-

Nous avons constaté qu'environ la moitié des molécules traversant la décharge se trouvent dissociées par impact électronique : nous pouvons déterminer un ordre de grandeur de la fréquence de dissociation.

Considérons une colonne de plasma de longueur $L \simeq 50$ cm ; supposons que la densité électronique n_e et la vitesse linéaire d'écoulement du gaz sont constantes le long de cette colonne. Cette vitesse est calculée à partir de la pression de travail, du débit de substance admise dans l'enceinte et du diamètre de la canalisation. Elle est de l'ordre de 10 $m.s^{-1}$.

La densité de molécules-mères à la distance x est $n_o(x)$. La fréquence de dissociation à cette même distance est $\nu_d(x)$.

Si $\langle\sigma\rangle$ est la section efficace moyenne de dissociation, on a :

$$\nu_d(x) = n_o(x) \langle\sigma\rangle \langle v_e \rangle$$

Posons : $\langle\sigma\rangle \langle v_e \rangle = k$

on obtient :

$$\nu_d(x) = k\, n_o(x)$$

Dans un élément de volume dv la décroissance de $n_o(x)$ est égale au produit de la fréquence de dissociation par la densité électronique pendant un temps dt, d'où :

$$n_e\, \nu_d(x)\, dt = - d\, n_o\, (x)$$

nous avons :

$$x = V\, t \qquad dt = \frac{dx}{V}$$

d'où : $$\nu_d(x) = - \frac{V}{n_e} \frac{dn_o(x)}{dx}$$

$$-\frac{k\, n_e}{V}\, dx = \frac{d\, n_o(x)}{n_o(x)}$$

$$n_o(x) = C\, e^{-\frac{k\, n_e}{V} x}$$

pour $x = 0$ $\quad n_o(x) = n_o \quad$ d'où $\quad C = n_o$

$x = L \quad n_o(x) = \frac{n_o}{2} \quad$ d'où $\quad k = \frac{V \text{ Log } 2}{n_e\, L}$

et $\qquad \nu_d(x) = \frac{V \text{ Log } 2}{n_e\, L}\, n_o(x)$

à 8.10^{-2} Torr $\quad n_o = 2{,}6.10^{15}\ cm^{-3}$.

$$\nu_d \simeq 4.10^6\ s^{-1}.$$

4.3.- Fréquence des collisions élastiques.-

En assimilant les collisions élastiques électron-neutres à des collisions type "boules de billard", nous pouvons déterminer la fréquence de ces collisions.

$$\nu_c = n_o \langle\sigma\rangle \langle v_e \rangle$$

où σ est la section efficace de collision élastique ; dans ce cas, $\sigma = \pi\, D^2$.

Pour les hydrocarbures aromatiques, le diamètre moléculaire est de l'ordre de 6 Å |37|.

v_e est la vitesse électronique, égale à $(\frac{3}{2}\frac{k\, T_e}{m})^{\frac{1}{2}}$; pour des électrons d'énergie 4 eV : $v_e \simeq 10^8\ cm.s^{-1}$.

Pour une pression de 8.10^{-2} Torr ($n_o = 2{,}6.10^{15}\ cm^{-3}$) :

$$\nu_c = 4{,}4.10^9\ s^{-1}.$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle que nous avons mesurée expérimentalement (§ 2.4.2.1.). Malgré l'imprécision sur la mesure et l'approximation faite sur le calcul théorique, cet ordre de grandeur se trouve donc approximativement confirmé.

4.4.- Fréquence de collisions inélastiques.

La gain d'énergie des électrons par unité de volume est donné par (§ 3.4.2.1.).

$$W = \frac{n\ e^2\ E^2}{m} \quad \frac{\nu_c}{\nu_c^{\,2} + \omega^2}$$

où E est la valeur efficace du champ électrique.

Les processus de perte d'énergie de ces électrons sont nombreux ; leurs contributions respectives sont exprimées dans l'équation établie par BACRI |32| :

$$W = n \frac{D}{\Lambda^2} \left(e\ V_i + \sum_\lambda \frac{\nu_\lambda}{\nu_i}\ e\ V_\lambda + \frac{3}{2}\ k\ T_e + \frac{3}{2}\ k\ T_i\right) + \varepsilon$$

avec

$$\nu_i = \frac{D}{\Lambda^2}$$

Dans cette expression :

ν_i est la fréquence de collisions ionisantes,

ν_λ la fréquence de collisions inélastiques portant les molécules au niveau énergétique λ,

V_λ la valeur de ce niveau λ

V_i le potentiel d'ionisation de la molécule plasmagène,

T_e et T_i les températures respectives des électrons et des ions,

Λ la longueur de diffusion ;

ε représente la perte d'énergie au cours des collisions élastiques et peut être considérée comme négligeable. Les autres termes représentent les pertes d'énergie par collisions ionisantes ou excitantes, les pertes par diffusion des électrons ou des ions. Le terme T_i est négligeable devant T_e. Le calcul montre que les premier et troisième termes sont également négligeables devant le deuxième. Ceci traduit que l'énergie des électrons du plasma sert principalement à exciter et dissocier les molécules.

L'équation exprimant les pertes d'énergie se réduit donc à :

$$W = n \sum_{\lambda} \nu_{\lambda} \, e \, V_{\lambda}$$

A l'état stationnaire, nous pouvons identifier les expressions des pertes et des gains d'énergie des électrons :

$$\frac{n \, e^2 \, E^2}{m} \, \frac{\nu_c}{\nu_c^{\,2} + \omega^2} = n \, \Sigma_{\lambda} \, \nu_{\lambda} \, e \, V_{\lambda}$$

Pour obtenir un ordre de grandeur de la fréquence de collisions inélastiques $\sum_{\lambda} \nu_{\lambda}$, nous donnons à eV_{λ} une valeur constante voisine des énergies de dissociation des hydrocarbures aromatiques, soit 3 eV.

$$\nu_c = 4{,}4 . 10^9 \ s^{-1} \quad (\S \ 4.3)$$

La valeur de E a été obtenue en prenant la tension aux bornes des électrodes extérieures et en supposant que le champ est créé effectivement par cette différence de potentiel :

$$E = 3000 \ V \ m^{-1}$$

d'où : $$\sum_{\lambda} \nu_{\lambda} \simeq 10^8 \ s^{-1}$$

Nous avons ainsi une valeur de la fréquence de collisions inélastiques environ quarante fois inférieure à la valeur de la fréquence de collisions élastiques. On ne trouve, dans la bibliographie, aucune don-

née sur les valeurs des sections efficaces d'excitation des hydrocarbures aromatiques : il ne nous est pas possible de vérifier l'exactitude de l'ordre de grandeur trouvé pour $\sum_{\lambda} \nu_{\lambda}$. Cependant, si nous comparons les valeurs des sections efficaces de collisions élastiques d'une part, et d'autre part inélastiques de quelques atomes et molécules simples, nous remarquons avec DELCROIX |18| que les sections efficaces de collisions inélastiques sont, en général, dix à cent fois inférieures à celles de collisions élastiques. Dans la mesure où cette remarque reste valable pour les hydrocarbures aromatiques, notre résultat se trouve conforme, puisque $\nu_{\lambda} \simeq \frac{\nu_c}{40}$.

4.5.- Fréquence d'ionisation.-

Nous avons déterminé un ordre de grandeur de la durée de vie de l'électron à l'état libre dans la post-décharge, soit 40 µs. Dans la post-décharge, le phénomène prépondérant responsable des pertes d'électrons est la diffusion ambipolaire, suivie de la recombinaison électron-ion en surface. En régime stationnaire, c'est le même phénomène qui a lieu. Nous pouvons donc considérer que la durée de vie de l'électron libre en régime stationnaire est également d'environ 40 µs. Or, en régime stationnaire, les pertes d'électrons sont compensées par les ionisations ; il y a donc renouvellement de chaque électron toutes les 40 µs. La fréquence d'ionisation (pour un électron initial) est donc de $2{,}5.10^{4}\ s^{-1}$; elle est très faible par rapport à la fréquence de dissociation ($4{,}4.10^{6}\ s^{-1}$) qui est environ 200 fois plus élevée. De plus, d'après une communication privée de Y. LORTIE, pour les faibles énergies électroniques de notre plasma, l'ionisation fournit essentiellement l'ion parent ; il se forme donc un seul ion, tandis que la dissociation engendre deux radicaux par rupture d'une liaison, si bien que le nombre de radicaux formés est environ quatre cents fois plus grand que le nombre d'ions, et la contribution des ions à la formation d'espèces nouvelles dans nos plasmas peut être considérée comme négligeable.

5.- CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE.-

L'étude des propriétés physiques du plasma radiofréquence nous a permis d'expliquer la formation massive de radicaux libres à partir des hydrocarbures aromatiques. Nous avons vu en effet que la fréquence d'ionisation est faible devant la fréquence de dissociation.

La courbe de distribution des vitesses électroniques et les faibles énergies de dissociation des hydrocarbures aromatiques permettent également de prévoir que cette dissociation est très facile à obtenir dans nos conditions expérimentales. Nous allons vérifier ces constatations en étudiant la dissociation de quelques hydrocarbures aromatiques. Les modes de dissociation sont mis en évidence par l'analyse qualitative et quantitative des produits formés par la recombinaison des radicaux issus de ces dissociations.

6.- ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES DANS UN PLASMA RADIOFREQUENCE.-

6.1.- Partie expérimentale.-

Nous opérons sur un courant continu de vapeur de la substance étudiée, qui traverse la décharge. En aval de cette décharge, un piège à air liquide condense la quasi-totalité des produits de recombinaison avec les molécules-mères ; le mélange condensé est analysé au chromatographe en phase gazeuse.

6.1.1.- Appareillage.-

6.1.1.1.- Canalisation à vide.-

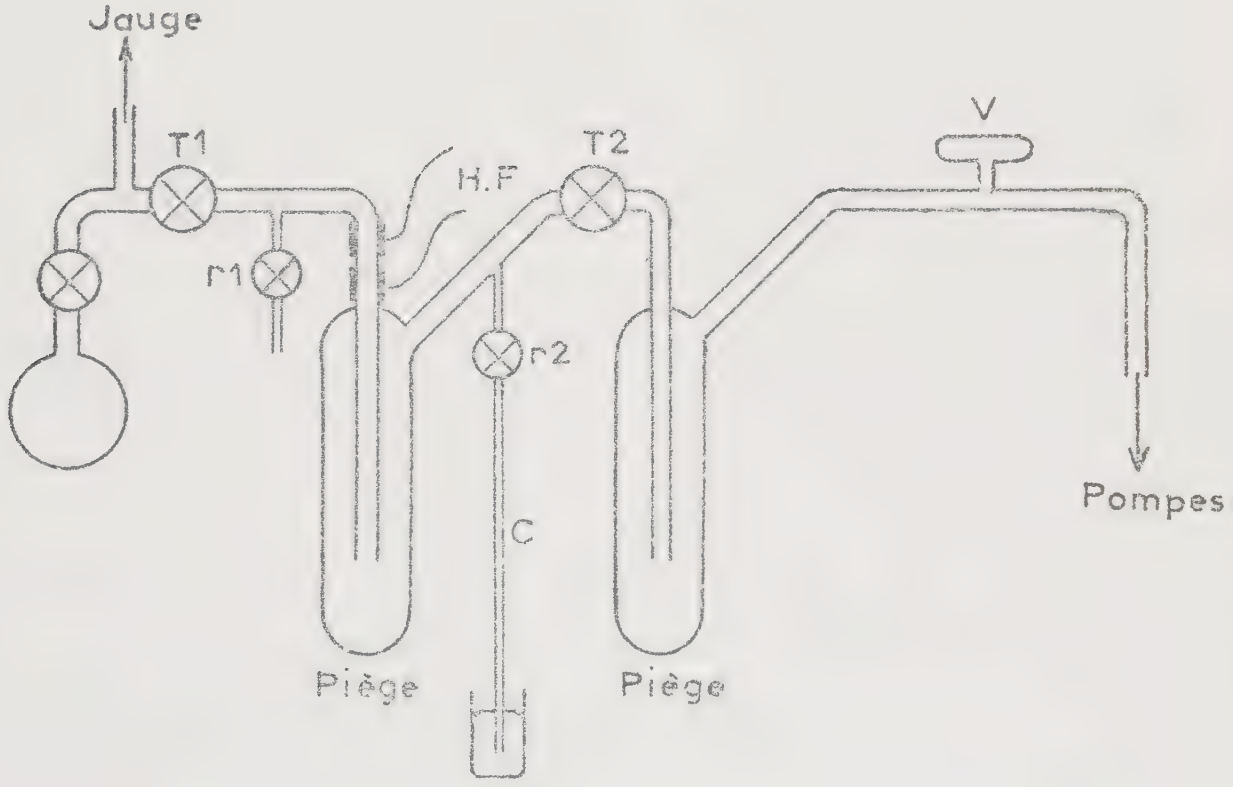


Fig. 24

La canalisation à vide est en pyrex et entièrement démontable pour faciliter le nettoyage.

La canalisation a un diamètre assez important, 30 mm, pour réduire au minimum les pertes de charges et les robinets d'isolement T_1 et T_2 sont à voie large.

La partie de la canalisation comprise entre T_1 et T_2 est calibrée, ce qui permet de récupérer quantitativement les gaz produits par les robinets r_1 et r_2. Connaissant le volume et la pression à l'intérieur, au moyen de la colonne de mercure, c , il est facile de déterminer la quantité totale de gaz produite.

6.1.1.2.- Mesure de la pression.-

La pression est mesurée à l'aide d'un micromanomètre à membrane Atlas MAT dont l'indication est indépendante de la nature du gaz dont on mesure la pression. En effet, dans cet appareil, la pression à mesurer déforme une membrane qui constitue une des armatures d'un condensateur dont la capacité varie ainsi avec la pression. La pression est donnée à $\pm 1.10^{-2}$ torr près.

6.1.1.3.- Générateur HF.-

Il est formé d'un oscillateur pilote fonctionnant à 50 MHz suivi d'un étage de puissance. La liaison entre la sortie de l'oscillateur et l'utilisation doit être le plus courte possible pour éviter les pertes par rayonnement.

L'oscillateur est alimenté par une alimentation de courant continu filtrée pouvant délivrer 150 mA sous 600 V.

La puissance délivrée est contrôlée par la polarisation grille de la lampe amplificatrice, la polarisation varie de - 20 à - 65 V.

Nous devons remarquer qu'il est très difficile de mesurer la puissance fournie à la décharge car il y a de nombreuses pertes par rayon-

nement. Nous pouvons seulement avoir un repère sur la puissance en mesurant le courant plaque de l'oscillateur et en nous fixant toujours la même intensité ; en supposant que, dans ces conditions, les pertes sont sensiblement les mêmes, nous pouvons espérer que l'énergie dissipée dans la décharge ne varie pas considérablement.

6.1.2.- Mode opératoire.-

La quantité d'hydrocarbure soumise à la décharge est déterminée par pesée avant et après l'expérience.

L'admission de la vapeur se fait, soit par un robinet à pointeau pour les substances dont les tensions de vapeur sont les plus élevées, soit par un robinet en verre à passage direct pour les substances de faible tension de vapeur.

Le vide étant fait dans la canalisation, on admet la vapeur qui est excitée. On règle, s'il y a lieu, la pression à l'aide du robinet à pointeau. On règle également la puissance de l'oscillateur sur le repère choisi. Le piège est alors refroidi dans l'air liquide et retient ainsi les produits issus de la décharge qui s'y condensent. A la fin de l'expérience, dont on note la durée, le volume entre T_1 et T_2 est isolé et on note la hauteur de la colonne de mercure (pression atmosphérique) puis on laisse se réchauffer le piège. Quand celui-ci est revenu à la température ambiante, on note de nouveau la hauteur de la colonne de mercure.

6.1.3.- Récupération des gaz.-

Les gaz sont recueillis dans un ballon en verre muni d'un ajutage de prélèvement fermé par une capsule d'élastomère. La liaison avec l'enceinte se fait par l'intermédiaire d'un robinet. Auparavant, le ballon est vidé puis relié à la canalisation par le robinet r_1 . La colonne de mercure est enlevée et remplacée par un ballon contenant un gaz inerte par exemple de l'azote, qui sert de gaz porteur pour l'analyse des gaz.

Les gaz contenus dans l'enceinte sont transférés dans le ballon par différence de pression et par entraînement par l'azote. Ils sont dilués dans l'azote.

Cette façon de procéder est valable lorsque la quantité de gaz est faible, pression inférieure à 200 Torr environ dans l'enceinte. On obtient alors dans l'ampoule la presque totalité des gaz car l'enceinte est balayée par le gaz diluant. Lorsque la pression est légèrement supérieure, il reste, à l'intérieur, une faible quantité de gaz que l'on peut recueillir dans un autre ballon par la même méthode. La composition varie légèrement, la concentration des gaz les plus lourds augmente, mais la quantité résiduelle étant très faible par rapport au premier prélèvement, l'erreur que l'on commet n'est pas grande en admettant que la composition réelle est celle du premier prélèvement.

Lorsque la pression à l'intérieur de l'enceinte atteint ou dépasse la pression atmosphérique, le procédé n'est plus valable et il faudrait y apporter des modifications. Mais dans nos expériences, les quantités de gaz formés étaient faibles en général, sauf dans quelques cas où cependant la pression restait toujours inférieure à 500 Torr.

Nous devons remarquer que nous ne récupérons pas l'hydrogène ni le méthane formés dans la décharge. En effet, ces gaz, à la température de 77°K, ont une tension de vapeur élevée et ne se piègent pas sous une pression d'environ 10^{-1} Torr.

Lorsque les gaz sont récupérés, la solution liquide formée est également recueillie et pesée. On pèse de même la quantité de liquide de départ qui reste après l'expérience.

Les gaz sont ensuite analysés par chromatographie gaz-solide sur une colonne d'alumine. La solution est analysée par chromatographie gaz-liquide sur différentes colonnes.

6.1.4.- Analyse.-

6.1.4.1.- Analyse des gaz.-

Les gaz sont analysés sur une colonne d'alumine de 1 m de long à la température ordinaire. Le détecteur est à ionisation de flamme, le gaz porteur est l'azote ; tout l'appareillage avec l'alimentation du détecteur et l'électromètre a été construit avant l'acquisition d'un chromatographe moderne. Il nous sert toujours et uniquement pour l'analyse des gaz. La colonne est étalonnée avec des gaz purs ou des mélanges de gaz du commerce. On détermine le pourcentage de chaque constituant du mélange par triangulation de chaque pic. Et, d'après le volume total de gaz recueilli, il est facile d'évaluer la quantité de chaque gaz produit et de faire la comparaison avec la formation des autres composés plus lourds qui se trouvent en solution liquide.

6.1.4.2.- Analyse de la solution liquide.-

Cette analyse se fait par chromatographie en phase gazeuse sur un chromatographe Varian Aerograph modèle 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les colonnes sont étalonnées avec des substances pures connues et pour les substances qui restent non identifiées, on effectue une séparation sur un chromatographe préparatif Aerograph modèle 700. L'identification est faite par spectroscopie IR et RMN des substances ainsi isolées.

Pour faciliter l'identification, nous utilisons des colonnes de polarités différentes. Nous utilisons des colonnes de 2 m de long et de 1/8 de pouce de diamètre. Le support solide des colonnes est constitué de chromosorb W de granulométrie 100-120 mesh imprégné de 10 % de phase stationnaire. Les phases stationnaires employées sont :

- l'Apiézon L apolaire (APL) ;
- Apiézon L + Bentone 34 (APL + B) séparateur des isomères ;
- Polyéthylène glycol adipate (PEGA) polaire.

La solution liquide contenant une très grande variété de substances dont les masses moléculaires s'étendent dans un vaste intervalle, nous devons faire une programmation de température pour les obtenir toutes sur un même chromatogramme.

La programmation s'effectue à la vitesse de 6°/mm et va de 75°C à 250°C pour la colonne d'APL, de 100°C à 250°C pour APL + B et de 75°C à 180°C pour PEGA.

6.2.- Résultats.-

Nous avons effectué des décharges radiofréquences dans les vapeurs des hydrocarbures aromatiques les plus simples. Dans la décharge, les molécules sont dissociées et les fragments se recombinent ensuite pour former d'autres molécules. Pour des conditions expérimentales voisines, nous avons étudié le comportement de plusieurs hydrocarbures aromatiques dont les chaînes latérales diffèrent les unes des autres.

Pour certains hydrocarbures, nous avons effectué une étude cinétique de la dissociation de la molécule-mère et de la formation des principales molécules nouvelles. Nous avons choisi pour cette étude des hydrocarbures dont les énergies de dissociation sont différentes et qui, par dissociation, donnent naissance à des couples de fragments différents.

6.2.1.- Toluène.-

Lex expériences sur le toluène ont été faites à trois pressions différentes , à 4.10^{-2} , 7.10^{-2} et 2.10^{-1} Torr. Dans les deux premiers cas, le réglage de la pression se fait par ajustement de l'admission de vapeur au moyen d'un robinet à pointeau, le toluène ayant une tension de vapeur assez élevée ($\simeq$ 20 mm Hg à 20°C).

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats de l'analyse des mélanges obtenus ainsi que le taux de conversion de la molécule-mère qui est le rapport de la quantité de molécule-mère dissociée à la quantité de molécule-mère initiale.

L'énergie de dissociation d'une liaison C-H du méthyle dans la molécule de toluène est de 3,37 eV. L'ablation complète du méthyle requiert une énergie de 4 eV environ [38].

Les résultats de l'analyse donnent :

TABLEAU II

	I			II		
	a	b	c	a	b	c
Ethane	0,75	0,27	0,23	8	8	20,6
Ethylène	0,14	0,03	0,03	1,58	0,88	2,6
Propane	0,14	0,011	0,009	0,93	0,22	0,53
Acétylène	1,53	0,17	0,16	18,8	5,7	16,7
Propylène	0,15	0,017	0,02	1,17	0,35	1,29
Allène	0,18	0,02	0,02	1,43	0,42	1,41
Isobutane	0,07	0,0033		0,34	0,05	
Butane		0,0044	0,03		0,07	1,26
Propyne	0,43	0,04	0,033	3,4	0,88	2,35
Pentane	0,1	0,04		0,45	0,43	
Hexane	0,14	0,08	0,004	0,53	0,82	0,12
Benzène	9,72	2,58	0,55	40,3	29,2	18,8
Toluène	78,6	88,5	97,2			
Ethylbenzène	5,5	3,8	0,67	16,8	30,9	17
m-xylène	0,2	0,1	0,02	0,6	0,7	0,5
p-xylène	0,2	0,1	0,02	0,6		
o-xylène	0,2	0,1	0,015	0,6		
ϕ-ϕ	0,04	0,045	0,015	0,08	0,25	0,26
ϕ-CH_2-ϕ	0,27	0,58	0,1	0,53	3	1,6
ϕ-$CH(CH_3)$-ϕ	0,11	0,14	0,07	0,2	0,7	1
ϕ-CH_2CH_2-ϕ	1,11	3,37	0,47	2	16	7
ϕ-CH_2-$CH(CH_3)$-ϕ	0,13	0,13		0,3	0,57	
Taux conversion	57 %	38 %	20 %			

Pour chaque tableau : I : composition du mélange en pourcentage pondéral

II : composition du mélange en pourcentage molaire en excluant la molécule-mère récupérée.

a : $p = 4.10^{-2}$ Torr; b : $p = 7.10^{-2}$ Torr; c : $p = 2.10^{-1}$ Torr.

Par décharge RF (28 MHz) DINAN et Coll. |15| ont mis en évidence le processus radicalaire dans la décomposition du toluène en observant les substances obtenues. Ils s'appuyaient notamment sur la formation en concentration importante d'éthylbenzène et de dibenzyle. Notre étude confirme cette conclusion surtout à forte pression. De plus, comme nous avons recueilli et analysé les produits légers, nous pouvons ajouter qu'il y a formation de radicaux CH_3* et CH. En effet, nous obtenons de l'éthane et de l'acétylène suivant les réactions :

$$2\ CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

$$\text{et} \quad 2\ CH \rightarrow C_2H_2$$

Si nous comparons nos résultats avec ceux de STREITWIESER et WARD, |11| et de DINAN et Coll. |15| :

	a	b	c	SW	D
ϕ H	56	24	30	55	35
ϕ C_2H_5	32	36	26	33	40
$(\phi\ CH_2)_2$	6	31	25	0,6	16
ϕ CH_2 ϕ	1,6	5,4	5,4	0,2	7
ϕ ϕ	0,23	0,42	0,8	0,1	2
xylène	3,5	2,8	3	traces	1

On peut rapprocher la formation de benzène et éthylbenzène à basse pression dans notre étude avec les résultats de STREITWIESER et WARD, |11|. Mais nous avons une formation appréciable bien que faible de xylène alors que ces auteurs n'en observent que des traces. Et les xylènes se forment par attaque d'un radical CH_3 sur le toluène ainsi que l'ont montré EACHUS et Coll. |43|.

* Nous avons vu précédemment (§ 4.5) que les particules présentes dans le plasma sont en forte majorité des molécules et des radicaux. De ce fait, nous n'envisageons que des réactions radicalaires et à chaque fois que nous faisons intervenir un fragment de molécule, celui-ci est un radical. Pour simplifier l'écriture, nous ne symbolisons pas la présence de la (ou des) valence(s) libre(s) des radicaux.

$$CH_3 + \phi\text{-}CH_3 \begin{cases} \rightarrow CH_3\ \phi\ CH_3 + H \\ \rightarrow \phi\ CH_2\ CH_3 + H \quad \text{réaction prépondérante.} \end{cases}$$

On met ainsi en évidence, d'une autre manière, la présence de radicaux dans notre plasma, alors que STREITWIESER et WARD, par décharge micro-onde, font intervenir un processus ionique. Bien que les conditions soient légèrement différentes (p = 20 Torr ; hydrocarbure dilué dans de l'hélium, mais puissance comparable <100 W), la différence de mécanisme est assez difficile à expliquer. DINAN et Coll. en discutant les résultats de STREITWIESER et WARD, ont reproduit en RF les mêmes conditions opératoires (sauf la pression qui était entre 10^{-1} et 1 Torr) et ont conclu aussi à un mécanisme radicalaire de décomposition de la molécule-mère.

6.2.2.- n propylbenzène.-

L'énergie de dissociation de la liaison entre les carbones α et β de la chaîne latérale du n propylbenzène est de 62 k cal/mole.|36|.

La décomposition par passage dans la décharge a donné les composés suivants :

TABLEAU III

	I	II
Ethane	1,75	6,9
Ethylène	3,42	14,6
Propane	6,15	16,5
Acétylène	3,56	16,1
Propylène	0,86	2,4
Butane	3,44	7
Benzène	0,8	1,2
Toluène	8,22	10,6
Ethylbenzène	7,74	8,7
Xylène	0,08	0,08
Cumène	0,52	0,5
Styrène	3,4	3,9
n propylbenzène	38,3	
t But-Benzène	0,27	0,24
i,s But-Benzène	0,49	0,5
n But-Benzène	0,35	0,31
α méthyl styrène	0,3	0,31
ϕ ϕ	0,38	0,3
ϕ CH_2 ϕ	0,64	0,46
ϕ $CH(CH_3)$ ϕ	0,21	0,15
ϕ CH_2CH_2 ϕ	12	7,8
ϕ CH_2 $CH(CH_3)$ ϕ	1,65	1

Le taux de dissociation de la molécule-mère est de 78 %

Il faut remarquer en outre que dans ce cas, il y a une forte production de polymères qui se sont déposés sur les parois du tube à décharge ; environ 45 % de la molécule-mère se transforme en polymères. Ceci explique que, parmi les substances identifiées, le pourcentage de molécules aromatiques est relativement faible par rapport à celui observé à partir des autres hydrocarbures aromatiques. En effet, dans nos plasmas, les polymères sont surtout formés par le radical aromatique |48| et, par suite, à une forte production de polymères correspond une faible formation de molécules aromatiques non polymérisées.

Le propylbenzène se dissocie principalement sous l'impact électronique suivant le processus :

$$C_6H_5\ CH_2\ CH_2\ CH_3 \rightarrow C_6H_5\ CH_2 + CH_2\ CH_3$$

Le radical benzyle ainsi formé, en se recombinant avec lui-même, donne la molécule de dibenzyle, ainsi que le toluène par recombinaison avec l'hydrogène, et l'éthylbenzène par recombinaison avec le radical méthyle CH_3.

Le radical éthyle disparaît de plusieurs manières, d'abord en se recombinant avec lui-même pour donner du butane. Il se dissocie également pour donner les radicaux méthylène CH_2 et méthyle CH_3.

Les radicaux méthyle et éthyle se recombinent entre eux pour former le propane mais il y a aussi des réactions :

$$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$$

L'éthylène peut encore provenir de :

$$2\ C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$$

ainsi que de :

$$2\ CH_2 \rightarrow C_2H_4$$

En effet, les réactions de dismutation sont faibles par rapport aux réactions de combinaison. |32||33|. Et la concentration assez élevée de l'éthylène s'explique par le concours de ces trois réactions.

L'acétylène se forme suivant les réactions :

$$2\ CH \rightarrow C_2H_2$$

et $$2\ CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

La molécule de n propylbenzène peut subir d'autres dissociations avec de plus faibles probabilités :

$$C_6H_5\ C_3H_7 \rightarrow C_6H_5 + C_3H_7$$

Les radicaux phényle par recombinaison donnent naissance au benzène et au diphényle.

On a également :

$$C_6H_5\ CH_2\ CH_2\ CH_3 \rightarrow C_6H_5\ CH_2\ CH_2 + CH_3$$

Et par départ d'H_2, on peut expliquer la formation de styrène :

$$C_6H_5\ CH_2\ CH_2 \rightarrow C_6H_5\ CH = CH_2 + H$$

6.2.3.- n butyl benzène.-

La liaison la plus faible de la molécule de n butyl benzène se situe entre les carbones α et β de la chaîne latérale. L'énergie de cette liaison est de 59 Kcal/mole (2,55 eV)|38|. La pression, pendant l'expérience, était inférieure à celle observée pour les autres substances à cause de la faible tension de vapeur du n butyl benzène (1 mm Hg à 22°C). La pression était de 4.10^{-2} Torr. Le taux de conversion est de 60 % et le pourcentage de polymères obtenus est de 19,5 %.

TABLEAU IV

	I	II
Ethane	0,74	3,75
Ethylène	2,31	12,4
Propane	1,2	4
Acétylène	1,8	10
Propylène	4,45	16
Allène	0,29	1,1
Butane	2,21	5,7
Butène II	0,46	1,2
Propyne	0,38	1,4
Hexane	0,27	0,46
Benzène	2,7	5,2
Toluène	8,44	13,8
Ethylbenzène	8,94	12,6
Cumène	2,3	2,85
n propylbenzène	2,12	2,7
n But-Benzène	41,3	
β méthyl styrène	1	1,3
ϕ ϕ	0,11	0,1
ϕ CH_2 ϕ	0,4	0,36
ϕ $CH(CH_3)$ ϕ	0,03	0,024
ϕ CH_2-CH_2 ϕ	5,12	4,2

Parmi les molécules nouvelles, nous constatons que le propylène est le plus abondant des hydrocarbures aliphatiques, le toluène le plus abondant des hydrocarbures aromatiques mononucléaires et le dibenzyle le plus abondant des hydrocarbures aromatiques binucléaires. Ceci nous suggère que les radicaux formés les plus abondants sont le benzyle et le radical propyle. La principale réaction du radical n propyle forme du propylène par départ d'hydrogène :

$$CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_3 + H$$

Mais la pression étant ici relativement faible et la puissance la même que pour les autres substances, l'énergie spécifique est plus grande. En conséquence, le radical aliphatique n propyle subit une dégradation poussée et donne aussi des fragments plus légers. Nous observons ainsi la formation d'éthylène, d'acétylène, de butane en quantités non négligeables. Une faible partie seulement se dimérise pour former de l'hexane. Le radical benzyle, par recombinaison avec l'hydrogène forme du toluène, et par recombinaison avec CH_3 donne naissance à l'éthylbenzène dont la concentration est presque égale à celle du toluène.

Comme l'éthylbenzène est obtenu en quantité importante, la formation du cumène s'explique par la réaction du radical CH_3 sur l'éthylbenzène avec élimination d'un hydrogène :

$$\phi\ CH_2 - CH_3 + CH_3 \rightarrow \phi\ CH(CH_3)_2 + H$$

Le radical benzyle se dimérise également pour former le dibenzyle.

Si nous comparons nos résultats à ceux de KRAAIJVELD et WATERMAN [5] qui ont soumis un mélange de vapeur de n butylbenzène et d'azote à une décharge continue à une pression de 1,5 Torr, nous remarquons des analogies et des différences. Si nous reprenons leur classification, les produits de cracking (hydrocarbures plus légers que la molécule-mère) les plus importants dans les deux cas, sont cependant différents : 47 % pour

KRAAIJVELD et WATERMAN et 32 % dans notre cas. (Pourcentage pondéral de la quantité totale). Mais, parmis ces 47 %, ils observent 42 % d'hydrocarbures légers alors que dans notre décharge RF, il n'y en a que 19 %. Comme ils le remarquent, dans leur expérience, l'intégrité du noyau aromatique n'est pas respectée, loin de là ; en effet, pour une transformation totale de 54 %, il y a 42,1 % d'hydrocarbures légers. Dans notre cas, pour une transformation de 60 %, il y a 19 % d'hydrocarbures légers.

Si nous considérons, comme nous venons de le voir ci-dessus, que les hydrocarbures légers sont formés à partir du radical n-propyl et si nous ne tenons pas compte de l'ablation complète de la chaîne latérale ni de la participation de petits radicaux dans la formation de certaines molécules aromatiques comme l'éthylbenzène, nous devons vérifier que le rapport de la masse du radical n propyle à la masse de la molécule-mère est égal au rapport de la quantité d'hydrocarbures légers obtenus à la quantité de molécule-mère transformée. Nous obtenons en effet :

$$\frac{\text{Masse n propyle}}{\text{Masse n butylbenzène}} = \frac{\text{Masse d'hydrocarbure léger}}{\text{Masse totale transformée}} = 0{,}32.$$

Nous pouvons donc affirmer que le noyau aromatique n'est pas atteint dans notre décharge aux erreurs d'expérience près et compte tenu des approximations effectuées.

En outre, il est facile de comprendre que plus la chaîne latérale est longue, plus les produits de cracking sont formés en grande quantité. En effet, plus le radical alkyl comprend d'atomes de carbone, plus il y a possibilité de formation de petits fragments qui peuvent, soit se recombiner entre eux, soit se recombiner avec le radical aromatique. Celui-ci qui possède de ce fait une grande probabilité de recombinaison avec de petits radicaux aura d'autant moins de chance de se dimériser.

6.2.4.- t butylbenzène.-

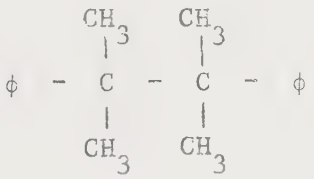
L'énergie de dissociation du t butylbenzène est de 59,5 kcal/mole (2,59 eV) |38| pour le départ d'un groupement méthyle CH_3. La décomposition de cette substance, sous une pression de 6.10^{-2} Torr, par un champ RF, a donné les composés identifiés suivants avec un taux de conversion total de 51 %.

TABLEAU V

	I	II
Ethane	3,33	25,5
Ethylène	0,2	1,66
Propane	0,33	1,7
Acétylène	0,26	2,5
Propylène	0,53	2,93
Allène	0,1	0,52
Isobutane	0,6	2,5
Butane	0,04	0,17
Isobutène + tr butène 2	0,73	3
Cis butène 2	0,42	1,72
Nécpentane	0,14	0,46
Benzène	0,75	2,2
Toluène	0,89	2,2
Ethylbenzène	1,07	2,33
Phénylacétylène	1,08	2,43
Cumène	4,57	8,8
Styrène	0,22	0,5
t but Benzène	61,3	
n but Benzène	0,12	0,21
α méthylstyrène	16,4	32
2 méthylallyl Benzène	0,14	0,23
β méthylstyrène	0,46	0,91
ββ diméthylstyrène	1,68	2,93
$\phi\ CH_2\ \phi$	0,028	0,02
ϕ-CH_2CH_2-ϕ	0,11	0,15
$\phi\ CH_2$-$CH(CH_3)\ \phi$	0,065	0,06
ϕ-$CH(CH_3)$-$CH(CH_3)\ \phi$	0,3	0,29
Bicumyle	2,2	2,12

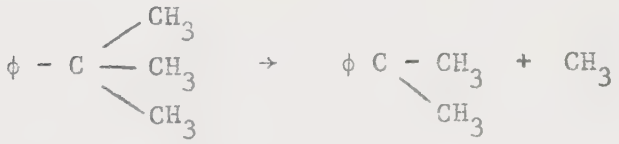
Le bicumyle a été isolé par chromatographie préparative et on a obtenu le spectre RMN de sa solution dans le tétrachlorure de carbone. Il présente deux bandes intenses : l'une due aux protons d'un CH_3 et l'autre aux protons du noyau et dans le rapport 12/10.

Les protons méthyliques étant tous équivalents, et en β d'un cycle la formule suivante est suggérée :



Les composés les plus abondants obtenus sont l'α méthylstyrène et l'éthane, ce qui suppose la formation des radicaux méthyle CH_3.

Les réactions sont donc :

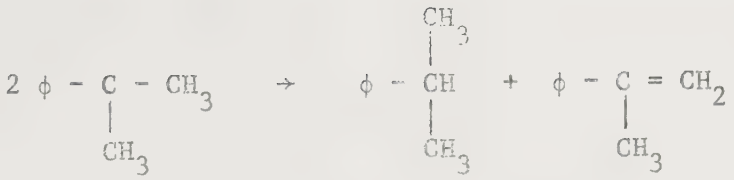


puis : $2\ CH_3 \rightarrow C_2H_6$

et :

Le radical $\phi\text{-}C(CH_3)_2$ obtenu ici à partir du t butylbenzène est le même que celui obtenu par JULLIEN et MINKEVITCH-BONAZZOLA [42] à partir du cumène par oxydation ménagée. L'hydrocarbure le plus abondant formé dans leurs conditions expérimentales est également l'α méthylstyrène.

L'α méthylstyrène peut provenir aussi pour une partie d'une réaction de dismutation. En effet, on observe des quantités appréciables de cumène :



Il y a également en faible proportion dissociation par ablation complète de la chaîne latérale et formation ainsi du radical phényle et du radical tertiobutyle.

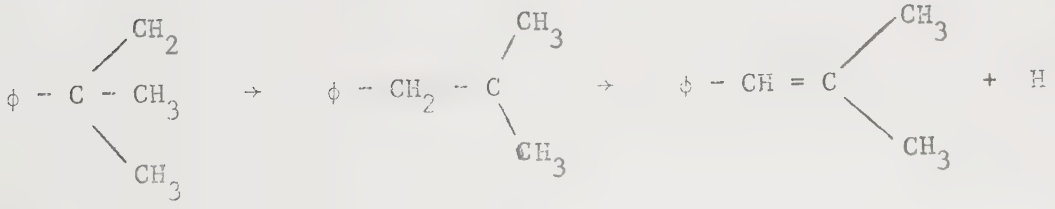
Ce radical tertiobutyle par dismutation donne naissance à l'isobutane et l'isobutène.

Le radical phényle est l'initiateur du benzène, du toluène et probablement de l'éthylbenzène.

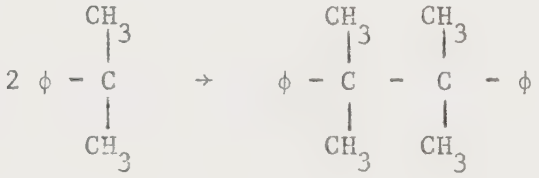
Le phénylacétylène provient du départ de deux groupements CH_3 de la molécule-mère suivi de :

par isomérisation interne, on peut également obtenir :

La formation de ββ diméthylstyrène pourrait également faire intervenir un phénomène d'isomérisation interne, le radical de départ serait toutefois différent. Les réactions successives seraient les suivantes |42| :



Cependant, le radical formé en quantité prépondérante est $\phi - C(CH_3)_2$. En effet, le dimère le plus important observé est le bicumyle qui résulte d'une réaction de recombinaison de ce radical avec lui-même :



BINDLEY et WALKER |44| ont étudié le spectre d'émission dans le visible du plasma radiofréquence du t-butylbenzène. Ce spectre est semblable à celui du radical benzyle mais légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde et beaucoup moins riche. BINDLEY et WALKER ont attribué cette émission au radical benzyle en supposant que ce radical apparaisse sous une forme transitoire dans la décharge. Nous pensons plutôt que l'émetteur est le radical $\phi - C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ prépondérant dans notre décharge. En effet, des études ont été faites (COLLOREC |46|, RIPOCHE |45|) en milieu condensé sur les molécules de toluène et cumène dans une même matrice. Les radicaux formés sont respectivement le benzyle et $\phi - C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$. Le spectre émis par ce dernier radical est plus diffus et plus pauvre que celui du benzyle, néanmoins, il est comparable pour les bandes les plus intenses sans être superposable. Il est raisonnable de penser qu'en phase gazeuse, l'émissson de ces radicaux doit suivre une loi comparable. La similitude des spectres s'expliquerait par l'appartenance des radicaux benzyle et $\phi - C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ au même groupe de symétrie.

6.2.5.- Xylènes.-

TABLEAU VI

	I			II		
	o†	m	p	o	m	p
Ethane	0,31	0,15	0,1	10,7	8,7	3,25
Ethylène	0,04		0,01	1,5		0,35
Propane	0,02	0,006	0,007	0,47	0,24	0,16
Acétylène	0,06	0,04	0,03	2,4	2,7	1,13
Propylène	0,007	0,006	0,004	0,18	0,24	0,1
Allène	0,009	0,01	0,005	0,23	0,43	0,1
Benzène	0,17	0,38	0,19	2,26	8,4	2,4
Toluène	3	1,54	3,51	33,8	29	37,5
Ethylbenzène	0,49	0,07	0,15	4,8	1,14	1,4
m xylène	0,4	89,3		3,9		
p xylène	0,4		83,6	3,9		
o xylène	84,6					
m éthyltoluène		1,41			20,3	
p éthyltoluène			3,56			29
o éthyltoluène	2,5			21,6		
m cymène		0,25			3,2	
p cymène			0,17			1,25
o cymène						
m D E B*		0,14			1,8	
p D E B			0,03			
o D E B	0,07			0,54		0,2
bi m xylyle		2,9			24	
bi p xylyle			4,9			23
bi o xylyle	2,8			13,8		

† o : orthoxylène ; m : métaxylène ; p : paraxylène.
* D E B : diéthylbenzène.

Les xylènes ont des énergies de dissociation voisines, ce sont dans l'ordre o,m,p: 74, 77,5 et 75 kcal.mole.|38|(départ d'un atome d'hydrogène d'un CH_3).
Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau synoptique suivant :

	o	m	p
Pression (Torr)	8.10^{-2}	8.10^{-2}	8.10^{-2}
Taux conversion(%)	24	23	30
% polymères	10	14	16

Les dimères ont été isolés par chromatographie préparative et à partir de leur solution dans le tétrachlorure de carbone, on a obtenu les spectres RMN. Ces spectres sont formés de trois bandes intenses correspondant aux protons de CH_3 , CH_2 et du cycle benzénique.

En considérant les principaux hydrocarbures, nous voyons que la formation des dimères et des éthyltoluènes suppose la présence du radical $CH_3\ \phi\ CH_2$ dans la décharge. Les radicaux xylyles sont formés d'une manière analogue à la formation du benzyle à partir du toluène :

$$CH_3\ \phi\ CH_3 \rightarrow CH_3\ \phi\ CH_2 + H$$

Dans une décharge RF de 6 MHz, BINDLEY et Coll. |47| ont étudié les spectres d'émission des xylènes et ont été amenés à conclure que les radicaux prépondérants formés sont les radicaux xylyles pour les trois xylènes. L'étude que nous avons faite confirme leurs conclusions.

Il y a également une dissociation importante par départ d'un groupement méthyle. Les radicaux tolyles ainsi formés, par recombinaison avec H, forment des molécules de toluène. Il y a également une faible formation de benzène et d'éthylbenzène.

Parmi les hydrocarbures légers, le plus abondant est l'éthane qui est formé par la recombinaison de deux radicaux CH_3. Le radical CH_3 en se recombinant avec les xylyles va également former les éthyltoluènes.

La structure carbonée est moins respectée pour l'ortho xylène que pour les méta et para. Il y a en effet formation relativement plus importante de benzène et éthane que pour les deux autres isomères. Et parmi ceux-ci, la structure carbonée du méta xylène est légèrement plus stable que celle du para xylène (rapport radicaux xylyle/tolyle).

6.2.6.- Ethyltoluènes.-

Les énergies de liaison des éthyltoluènes sont pour o,m,p respectivement de 58, 62,5 et 60 kcal.mole. |38| (départ d'un CH_3 de la chaîne éthylique).

Les conditions expérimentales de la décharge effectuée sur ces trois isomères sont résumées dans le tableau suivant :

	o	m	p
Pression (Torr)	8.10^{-2}	8.10^{-2}	8.10^{-2}
Taux conversion(%)	29	31	29
% polymères	13	10	11

TABLEAU VII

	I			II		
	o	m	p	o	m	p
Ethane	1,41	1,03	1,31	34,7	21,8	27,8
Ethylène	0,12	0,07	0,07	3	1,6	1,6
Propane	0,1	0,06	0,1	1,7	0,86	1,4
Acétylène	0,04	0,034	0,017	1,1	0,83	0,4
Propylène	0,0045	0,0045	0,005	0,08	0,07	0,08
Allène	0,004	0,002		0,07	0,32	
Benzène	0,07	0,34	0,26	0,66	2,8	2,12
Toluène	0,4	0,51	0,35	3,2	3,5	2,42
Ethylbenzène	0,35	0,67	0,26	2,4	4	1,56
m xylène	0,1	3,43		0,7	20,5	
p xylène	0,1		3,52	0,7		21,2
o xylène	2,2			15,3		
Cumène			0,1			0,5
Styrène			0,08			0,5
m éthyltoluène	0,4	77		2,4		
p éthyltoluène	0,4		79,8	2,4		
o éthyltoluène	82,4	0,8	2,3		3,2	12,2
m cymène		1,55			7,4	
p cymène			1,23			5,8
o cymène	0,7			3,8		
m D E B		1,63			7,8	
p D E B			0,9			4,3
o D E B	1			5,5		
bi m xylyle		8,17			24,7	
bi p xylyle			5,93			18
bi o xylyle	6,26			22		

Les études chromatographiques et RMN nous ont montré que les dimères formés sont les mêmes que ceux obtenus à partir des xylènes.

La composition des mélanges obtenus après décharge RF dans les vapeurs d'éthyltoluènes ressemble beaucoup à ce que l'on obtient à partir des xylènes. Cependant, la quantité de toluène formée est nettement inférieure.

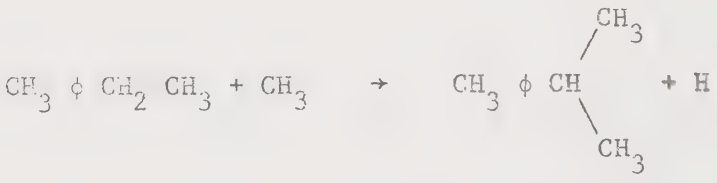
La principale dissociation qui a lieu intervient au niveau de la chaîne latérale éthyle qui se scinde et libère un groupement CH_3 formant ainsi le radical xylyle et le radical CH_3.

Le radical xylyle formé par recombinaison donne naissance aux xylènes et aux dimères.

BINDLEY et Coll. |47|, par l'étude spectrographique d'émission, ont trouvé que les spectres obtenus à partir des plasmas d'éthyltoluènes sont les mêmes que ceux obtenus à partir des xylènes correspondants. Ils en ont déduit que les radicaux formés sont les mêmes : les xylyles.

Une faible partie des éthyltoluènes se dissocie aussi par élimination d'un H du groupement méthyle ce qui donne naissance ensuite aux diéthylbenzènes.

Il y a aussi formation de cymènes qui peuvent provenir de l'attaque de CH_3 sur la molécule-mère avec élimination d'un H :



On peut voir aisément que l'éthane est formé par la recombinaison de deux radicaux CH_3. La concentration d'éthane est nettement plus forte ici que pour les xylènes car l'éthane est le résultat d'un processus prépondérant intervenant dans la dissociation des éthyltoluènes.

6.2.7.- Styrène.-

TABLEAU VIII

	I		I I		
	a	b	a	b	(1)
Ethane	1,12	0,005	1	0,18	0,7
Ethylène	2,5	0,1	2,4	3,9	14
Propane	0,3	0,0003	0,12	0,008	0,03
Acétylène	92,5	0,54	94	23	81
Propylène	1,2	0,013	0,7	0,34	1,2
Allène	0,96	0,009	0,6	0,25	0,9
Propyne	1,34	0,019	0,9	0,52	1,9
Benzène		2,23		31,5	
Toluène		0,05		0,66	
Ethylbenzène		0,7		7,3	
Phénylacétylène		3,01		32,4	
Styrène		92,2			
β méthylstyrène		0,03		0,32	
ϕ C ≡ C ϕ		0,01		0,06	

a : pression $p = 4.10^{-2}$ torr

b : $p = 10^{-1}$ torr

(1) : composition du mélange gazeux obtenu en pourcentage molaire.

A faible pression (4.10^{-2}), il y a polymérisation presque totale du styrène avec formation seulement d'un mélange gazeux renfermant presque exclusivement de l'acétylène. La masse de gaz récupérée représente 3,6 % de la masse totale de styrène traitée. Si l'on suppose que le styrène se dissocie suivant le processus :

$$\phi \text{ CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \phi + \text{CH} = \text{CH}_2 - 4{,}4 \text{ eV } |38|.$$

la quantité totale de gaz recueillie implique que le taux de dissociation du styrène est de 14 %. A plus forte pression 10^{-2} Torr, il n'y a presque pas de polymère formé (10 % seulement) et 83 % de styrène n'a pas été transformé dans la décharge.

Parmi les produits nouveaux formés, il y en a trois en concentrations importantes : acétylène, benzène et phénylacétylène, et une autre substance en proportion un peu plus faible : l'éthylbenzène.

Une partie du styrène décomposé a été déshydrogénée pour former du phénylacétylène. Une autre partie à peu près aussi importante a subi une décomposition par ablation du groupement vinylique pour former d'une part le benzène et d'autre part les gaz et principalement l'acétylène.

Une faible proportion de styrène a été hydrogénée pour donner de l'éthylbenzène.

En comparant la composition du mélange gazeux dans les deux expériences, on remarque une légère différence. A forte pression, il y a un peu moins d'acétylène et un peu plus d'éthylène qu'à faible pression.

Les polymères formés ont été étudiés par HAY [48], JESH et Coll. [49], et WILLIAMS [50]. Les spectres IR obtenus sont comparables en gros au spectre de polystyrène conventionnel. Il y a seulement quelques bandes qui ont disparu notamment dans les régions 850-1400 cm^{-1} et 1800-1950 cm^{-1}. Les polymères issus de la décomposition de plusieurs hydrocarbures différents présentent d'ailleurs des spectres comparables.

6.2.8.- Ethylbenzène.- ϕ-CH_2-CH_3.

La concentration électronique variant considérablement avec la pression (§ 2.4.3.), il est intéressant de voir quelle est l'influence de la pression sur la décomposition des molécules d'hydrocarbures aromatiques.

Nous avons étudié, en fonction de la pression, la dissociation de plusieurs molécules aromatiques. Nous les avons choisies pour la longueur et la variété des formes des chaînes latérales. Ce sont l'éthylbenzène, le cumène, le butylbenzène secondaire et l'isobutylbenzène. A ces deux dernières, de même masse moléculaire, correspondent des valeurs différentes de l'énergie de dissociation de la liaison la plus faible.

Entre 10^{-2} et 10^{-1} Torr, nous obtenons le tableau suivant des résultats (page 96).

L'énergie de la liaison la plus faible (enlèvement du CH_3 de la chaîne latérale) de la molécule d'éthylbenzène est de 2,73 eV |38|.

La puissance fournie au dernier étage de l'oscillateur reste constante lors de toutes ces expériences.

Dans la première partie du tableau, nous donnons les pourcentages moléculaires des molécules nouvelles récupérées, en excluant les polymères et la molécule-mère. Pour la molécule-mère, nous donnons son pourcentage pondéral dans le mélange final obtenu, en excluant toujours les polymères (souligné). L'ordre dans lequel est donnée la suite des molécules est celui dans lequel elles émergent par chromatographie pour les gaz sur colonne d'alumine et le reste sur colonne apolaire d'apiézon L.

Le diphényle 1-2 propane a été isolé par chromatographie préparative. Il a été identifié par ses spectres RMN et IR qui correspondent à ceux obtenus par JULLIEN et MINKEVITCH-BONAZZOLA |42| pour la même substance. Ceci nous a permis d'identifier ce corps, lorsqu'il était présent, dans les mélanges provenant de la dissociation d'autres molécules.

TABLEAU IX

ETHYLBENZENE

Pression	$1,5.10^{-2}$	3.10^{-2}	4.10^{-2}	6.10^{-2}	7.10^{-2}	8.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	3.10^{-2}	4.10^{-2}	6.10^{-2}	7.10^{-2}	8.10^{-2}
t	4,97	2,79	1,86	0,95	0,74	0,66						
Δ	100	70	51	34,5	27,5	25						
Polymères	83	41	23	13	10	11						
	Pourcentage molaire des divers constituants dans le mélange recueilli en excluant les polymères et la molécule-mère.						Y					
Ethane	30,4	38,9	31,5	20,2	34,1	37,5	15,2	39,2	26,2	17,2	17	15,2
Ethylène	2,1	2,66	1,54	2,6	2,73	3,34	1,06		1,28	1,5	1,4	1,33
Propane	7,6	3,10	2,6	1,7	2	2,1						
Acétylène	55,3	11,4	6,4	2,9	2,6	3,3	27,8	11,5	5,5	1,7	1,30	0,94
Propylène	1,8	0,56	0,28	0,22	0,18	0,2						
Allène	1,2	0,4	0,15	0,08	0,09	0,07						
Butane	1,5	0,3	0,23	0,2		0,03						
Butène		0,3	0,14	0,06	0,07	0,08						
Propyne		1	0,44	0,16	0,09	0,12						
Benzène		4,35	11,1	8,5	4,9	4,3		2,2	4,6	2,5	1,22	0,85
Toluène		28,2	33,7	35	33	25,4		14,2	14	10,3	8,2	5,1
Ethylbenzène*		50,7	63,5	75,5	80,6	84						
Styrène		3,27	6,8	9	9,2	9,8		1,65	2,8	2,7	2,3	2
Cumène		2	1,8	5,2	5,3	6,4		1	1	1,5	1,3	1,3
n ϕ C_3		0,62	0,9	1,1	0,9	1,3						
ϕ-ϕ		0,14	0,05			0,03						
ϕ CH_2 ϕ		0,25	0,21	0,2	0,25	0,44						
ϕ-CH-ϕ CH_3		0,03										
ϕ CH_2 CH_2 ϕ		2,1	1,6	3,13	3,8	5,13		2,12	1,3	1,8	1,9	2
ϕ CH_2-CH-ϕ CH_3		0,5	0,4	0,75	0,9	1,33						

* Les chiffres donnés pour la molécule-mère sont des pourcentages pondéraux dans le mélange recueilli.

Le pourcentage de polymères est obtenu en faisant le rapport de la masse des produits obtenus sur la masse initiale en supposant que tout le reste a donné naissance à des polymères. Ceci n'est pas rigoureusement vrai car il doit se former également de l'hydrogène et du méthane, qui ne sont pas récupérés dans nos conditions d'expériences ; mais leur masse est très faible et l'erreur sur le pourcentage pondéral des polymères peut être considérée comme peu importante.

$$\Delta = \frac{\text{nombre de molécules-mères transformées}}{\text{nombre de molécules-mères initiales}} \times 100$$

$t = \frac{1}{v}$; v étant le débit par seconde en molécule-mère.

Dans la seconde partie de ce tableau :

$$\gamma_{C_xH_y} = \frac{\text{nombre de molécules } C_xH_y \text{ formées}}{\text{nombre de molécules-mères passant dans la décharge}} \times 100$$

Nous faisons remarquer que la somme des γ n'est pas égale à la différence entre Δ et le pourcentage de polymère.

En effet, deux molécules d'éthylbenzène donnent par exemple :

$$2\ \phi\ CH_2CH_3 \rightarrow 2\ \phi\ CH_3 + C_2H_2 + H_2$$

En calculant γ de $\phi\ CH_3$, on fait intervenir une molécule de $\phi\ C_2H_5$ et $\gamma_{C_2H_2}$ fait intervenir deux molécules $\phi\ C_2H_5$ et pour $2\ \gamma_{\phi CH_3} + \gamma_{C_2H_2}$ il faut faire entrer en jeu quatre molécules de $\phi\ C_2H_5$ alors qu'en fait, deux molécules-mères seulement ont donné naissance à ces deux molécules nouvelles.

Nous donnons ensuite les courbes de variation de décomposition de la molécule-mère et de la formation de polymères (Fig. 25), de la concentration des principales molécules liquides et solides, (Fig. 27) et

de la concentration relative des principaux gaz recueillis (Fig. 26). Nous remarquons que la somme des concentrations en acétylène et éthane est constante, ce qui suggère la formation compétitive des radicaux CH_3 et CH. Nous verrons ci-dessous l'intérêt de ces courbes et les conclusions qu'on peut en tirer.

6.2.8.1.- Dissociation de l'éthylbenzène.-

Si la décomposition de l'éthylbenzène suit une loi du premier ordre, nous avons :

$$\frac{d\,[EB]}{dt} = a_1\,[EB]$$ a_1 constante de vitesse de dissociation de l'éthylbenzène.

$$[EB] = A\,e^{-a_1 t}$$ au temps $t = 0$ $A = [EB]_o$

d'où : $$\frac{[EB]}{[EB]_o} = e^{-a_1 t}$$ au temps t $EB = EB_o$ - EB transformé

d'où : $$1 - \Delta = e^{-a_1 t}$$

VASIL'EV |54|, cité par EREMIN|6| amontré qu'on peut, sans altérer la validité de cette équation, remplacer la variable t par la valeur de l'énergie spécifique $\frac{u}{v}$; u est l'énergie absorbée et v est le débit de molécules-mères. Nous ne connaissons pas, dans notre cas, la valeur de l'énergie ; mais nous admettons en première approximation que cette énergie reste constante : nous remplaçons t par $\frac{1}{v}$. Nous avons ainsi la même variable à un facteur près.

Intuitivement, le raisonnement de VASIL'EV |54| peut s'expliquer de la manière suivante.

Une quantité de substance donnée soumise à une énergie spécifique de plus en plus grande peut être assimilée à la même quantité soumise à une énergie constante pendant un temps de plus en plus long. L'énergie reçue dans les deux cas est identique et on peut très bien prendre comme variable l'énergie spécifique.

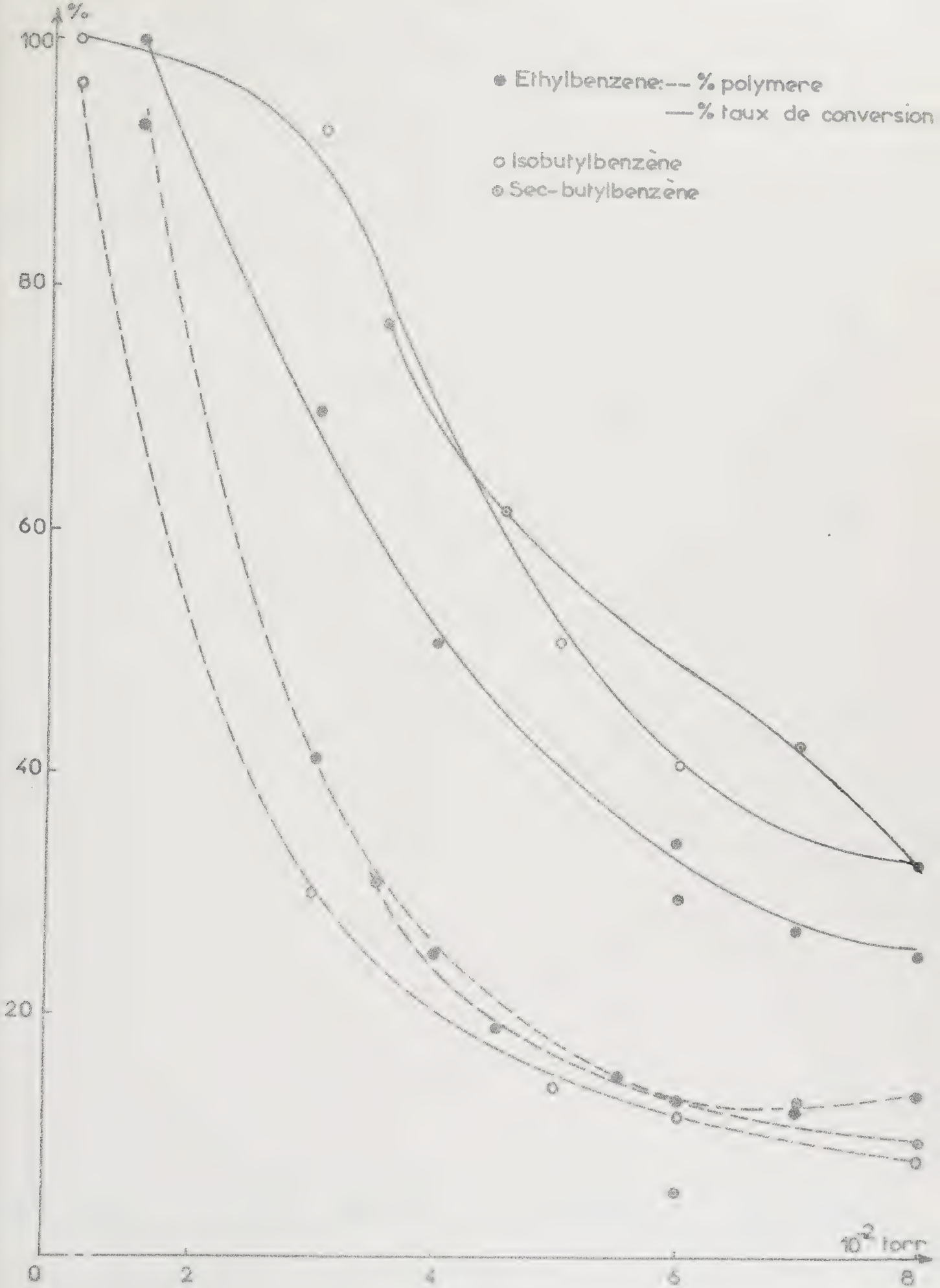
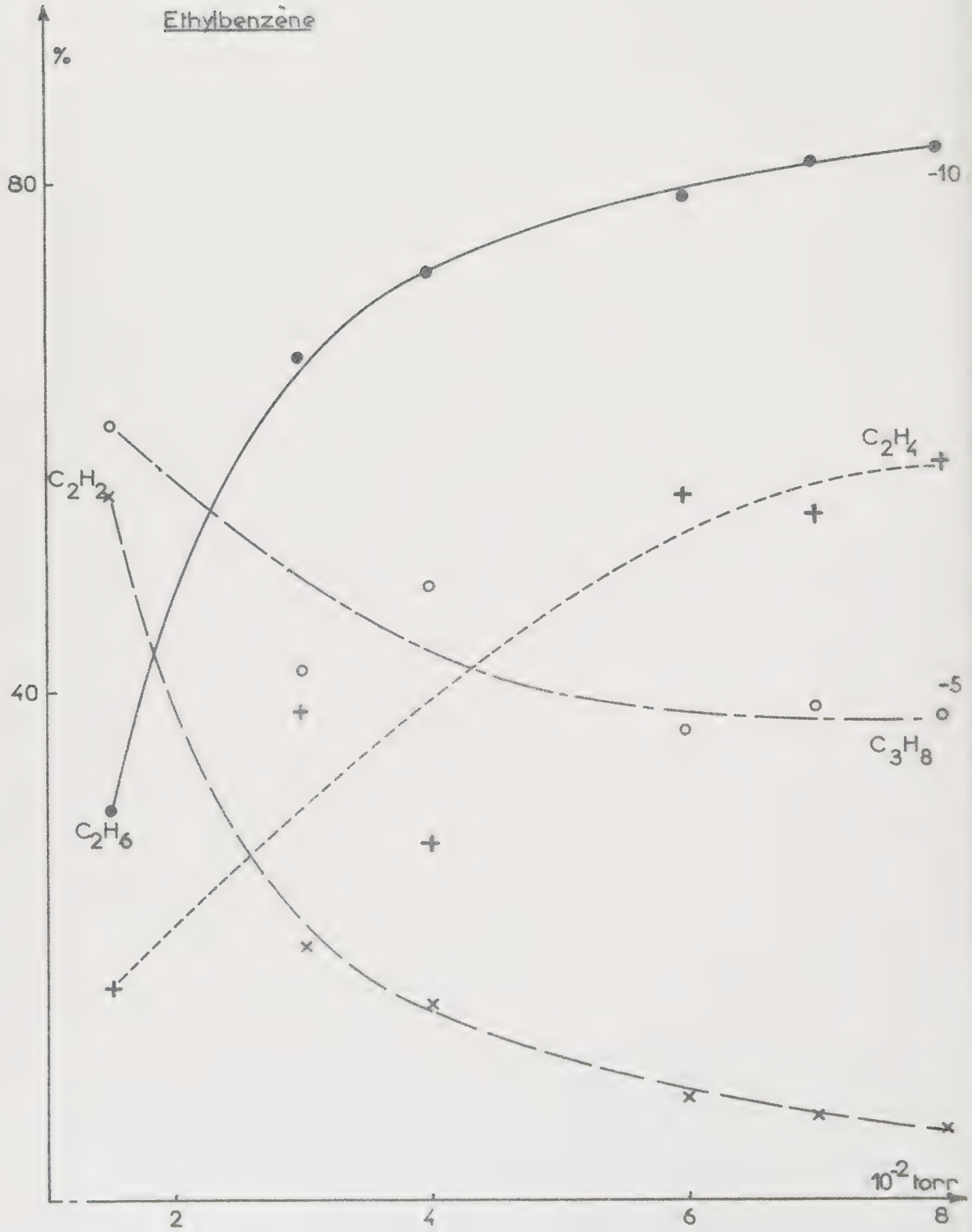

%
100
80
60
40
20
0
2
4
6
8
• Ethylbenzene: --- % polymere
—— % taux de conversion
o Isobutylbenzène
o Sec-butylbenzène
10^{-2} torr

FIGURE 25


Ethylbenzène
%
80
40
-10
-5
C_2H_2
C_2H_4
C_3H_8
C_2H_6
10^{-2} torr
2
4
6
8

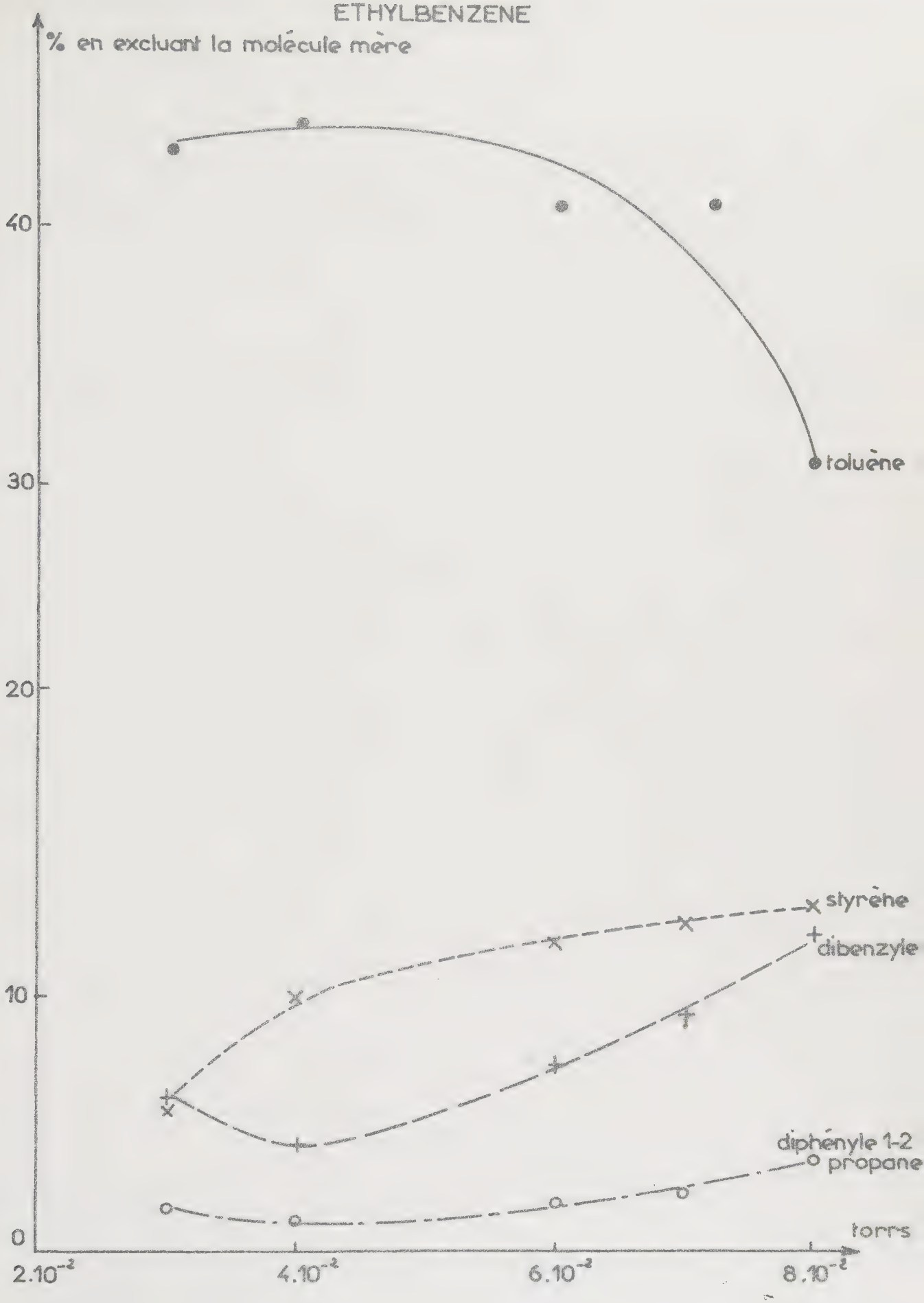

ETHYLBENZENE
% en excluant la molécule mère
40
30
20
10
0
toluène
styrène
dibenzyle
diphényle 1-2
propane
torrs
2.10⁻²
4.10⁻²
6.10⁻²
8.10⁻²

FIGURE 27.

• Points expérimentaux. } γC_2H_6
— Courbe théorique.

× Points expérimentaux } $1-\Delta$
---- Courbe théorique.

o Points expérimentaux } $2\gamma\varphi$
— — Courbe théorique. (echelle doublée.)

⊗ Points expérimentaux γC_2H

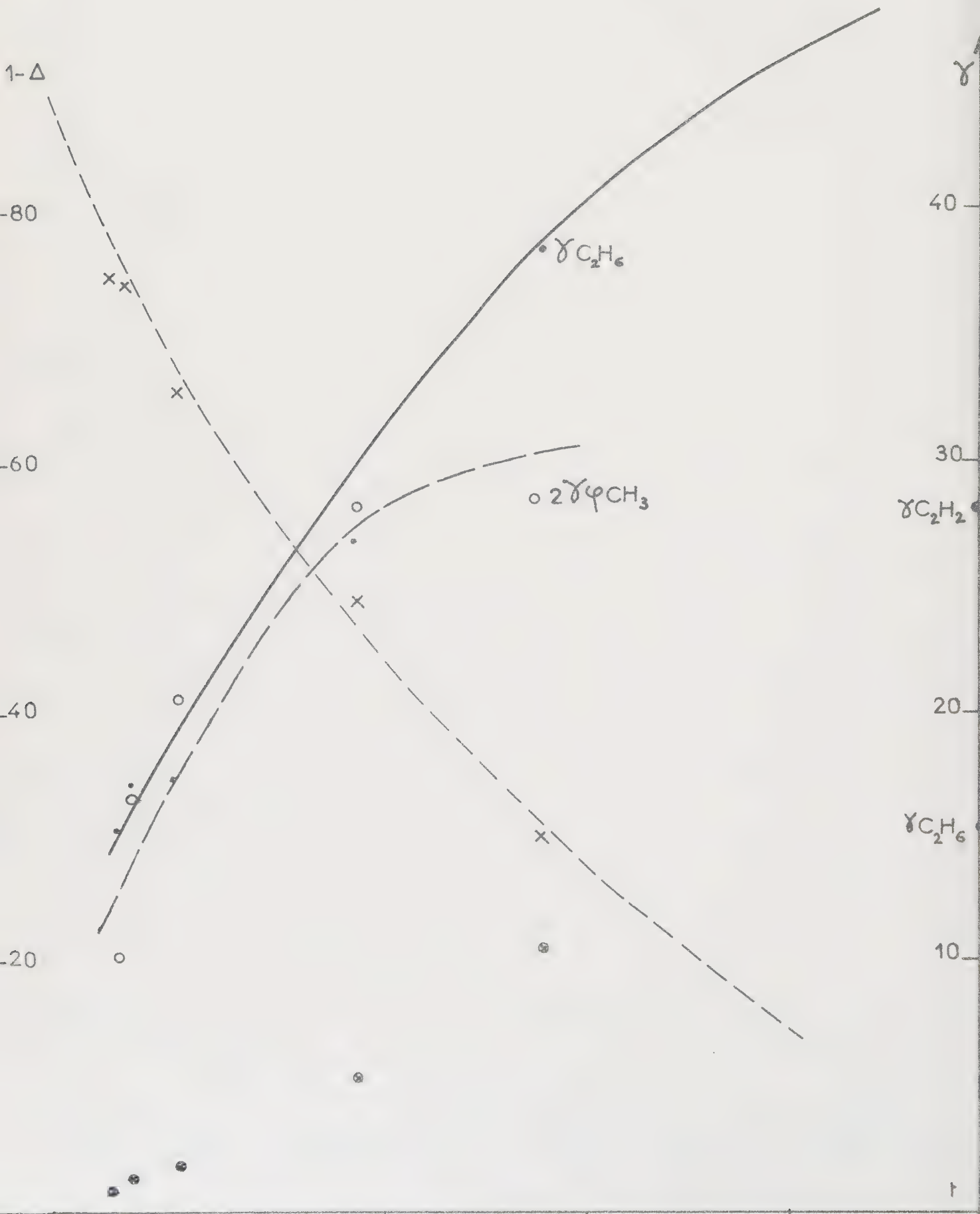


FIGURE 28.

Δ est le rapport défini plus haut ; nous pouvons déterminer a_1 en prenant les différentes valeurs de Δ et de t . Nous obtenons une valeur constante égale à 0,43 pour a_1. La dissociation de l'éthylbenzène suit donc une loi du premier ordre.

6.2.8.2.- Loi de formation de l'éthane.-

Nous supposons les réactions suivantes de formation et de disparition de l'éthane :

a) Formation.

$$2\ \phi\ CH_2\ CH_3 \rightarrow 2\ \phi\ CH_2 + 2\ CH_3$$

$$2\ CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

avec une constante de vitesse k_o globale pour l'ensemble des deux réactions.

Nous supposons que cette dernière réaction s'effectue dans des conditions telles qu'elle soit du premier ordre.

b) Disparition.

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

$$C_2H_6 \rightarrow \text{autres produits}$$

avec la constante de vitesse de décomposition a_2.

A partir de ces hypothèses, nous obtenons l'équation :

$$\frac{d\left[C_2H_5\right]}{dt} = \frac{1}{2}\ k_o\left[EB\right] - a_2\left[C_2H_6\right]$$

dont la solution est :

$$\gamma_{C_2H_6} = \frac{1}{2} \frac{k_o}{a_2 - a_1} (e^{-a_1 t} - e^{-a_2 t})$$

Mais il n'est pas possible de trouver un couple de valeurs k_o et a_2 rendant compte parfaitement de la courbe $\gamma_{C_2H_6} = f(t)$, même en partie. L'ensemble des hypothèses émises n'est donc pas valable.

Si nous supposons maintenant que l'éthane une fois formé ne se décompose pas, nous avons dans ce cas $a_2 = 0$.

L'équation devient :

$$\gamma_{C_2H_6} = \frac{1}{2} \frac{k_o}{a_1} (1 - e^{-a_1 t}) \qquad (1)$$

Elle se résout facilement et nous obtenons une valeur de k_o constante égale à 0,48. L'équation $\gamma = 0{,}56\ (1 - e^{-0{,}43\ t})$ rend compte approximativement de la partie ascendante de la courbe $\gamma_{C_2H_6} = f(t)$. Nous pouvons en conclure que, pour des pressions supérieures à 3.10^{-2} Torr, les nouvelles hypothèses que nous avons émises sont valables, et que l'éthane formé provient de la recombinaison d'un radical CH_3 libre avec un autre radical CH_3 adsorbé sur les parois de la canalisation, ce qui justifierait le principe de nos hypothèses : la molécule d'éthane formée ne se redécompose pratiquement pas dans la décharge. Mais aux pressions inférieures, d'autres phénomènes interviennent. Il est à noter que dans ce domaine, la concentration électronique est très élevée. Cette forte concentration électronique peut, soit dissocier l'éthane, soit dissocier plus fortement les radicaux CH_3 en donnant par exemple le radical CH.

Nous avons de même supposé que l'acétylène se forme directement à partir de l'éthylbenzène ; l'équation pour l'acétylène, analogue à l'équation (1) pour l'éthane, n'est alors pas vérifiée. D'autres paramètres doivent donc entrer en jeu tels que, par exemple, la concentration et la vitesse électroniques, à moins que la réaction soit, cette fois-ci, du second ordre.

La même hypothèse (réaction du premier ordre sans dissociation ultérieure), formulée pour la formation du toluène, donne une constante de réaction $k_2 = 0,11$. L'équation $\gamma = \frac{0,11}{0,43}(1 - e^{-0,43\ t})$ rend compte approximativement de la courbe expérimentale et par suite, la formation du toluène suit une loi du premier ordre sans dissociation ultérieure.

6.2.8.3.- Réactions intervenant dans le plasma d'éthylbenzène.-

D'après les quelques renseignements de l'étude cinétique précédente et les principales molécules nouvelles formées, nous pouvons établir quelques réactions intervenant dans le plasma.

La principale coupure de la molécule d'éthylbenzène donne, comme fragments, les radicaux benzyle et méthyle que nous appellerons radicaux primaires. A basse pression, l'énergie spécifique étant élevée, l'énergie interne de ces radicaux est élevée et le radical méthyle en particulier se dissocie pour former le radical CH.

$$\phi\ CH_2\ CH_3 \rightarrow \phi\ CH_2 + CH_3 \qquad (2)$$

Plus la pression est faible, plus la réaction suivante intervient :

$$CH_3 \rightarrow CH + H_2 \text{ ou } 2H \qquad (3)$$

Formation d'éthane :

$$2\ CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad (4)$$

Formation d'acétylène :

$$2\ CH \rightarrow C_2H_2 \qquad (5)$$

Formation de toluène et de dibenzyle :

$$\phi\ CH_2 + H \rightarrow \phi\ CH_3 \qquad (6)$$

$$2\ \phi\ CH_2 \rightarrow \phi\ CH_2\ CH_2\ \phi \qquad (7)$$

L'abondance de radicaux méthyle dans le plasma laisse supposer également l'importance de l'action de ces radicaux sur l'hydrocarbure de départ comme il a été décrit par EACHUS et Coll. [43]. Le radical CH_3 agit comme extracteur d'un hydrogène du carbone secondaire de la chaîne latérale suivant la réaction :

$$CH_3 + \phi\ CH_2\ CH_3 \rightarrow CH_4 + \phi\ CH\ CH_3 \qquad (8)$$

La production de ce dernier radical permet d'expliquer la formation de plusieurs molécules (en concentrations relativement faibles mais non négligeables) telles que :

- le styrène par départ d'un hydrogène ;
- le cumène par fixation d'un autre CH_3 ;
- le diphényl 1-2 propane par fixation d'un radical benzyle.

La concentration relative de ces dernières molécules, dans l'ensemble des molécules nouvelles formées, est fonction croissante de la pression. Ceci s'explique par la forte probabilité pour que la réaction (8) se produise ; en effet, la concentration en $\phi\ C_2H_5$ est plus élevée puisque le taux de conversion est alors plus faible ; il en est de même de la concentration de CH_3 puisque peu de CH_3 se décompose.

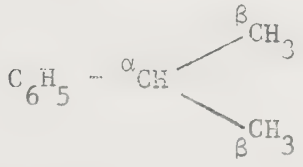
La décroissance de la concentration du toluène aux fortes pressions peut s'expliquer par la faible production d'hydrogène dans ces conditions.

En comparant les courbes (Fig. 16 et 25) de la concentration électronique et du taux de conversion de la molécule-mère en fonction de la pression, on constate leur similitude. Le taux de conversion varie dans le même sens que la concentration électronique, ce qu'il était logique de prévoir.

6.2.9.- Cumène.-

Nous utiliserons désormais les symboles et notations déjà définis et utilisés pour l'éthylbenzène.

La liaison la plus faible du cumène se situe entre le carbone en α du cycle benzénique et l'un des carbones β.



$D_{\alpha\beta} = 2,64$ eV |38|

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau X.

Parmi les produits nouveaux, les plus abondants sont l'éthane, le styrène et l'éthylbenzène. On observe également en quantité non négligeable l'acétylène, le benzène, le toluène et le diphényl 2-3 butane.

Nous donnons sur les figures les variations en fonction de la pression de la composition des mélanges gazeux obtenus et de la concentration de quelques hydrocarbures aromatiques parmi les produits nouveaux formés. (Fig. 29 et 30)

Les courbes obtenues pour les gaz issus du cumène peuvent ainsi être comparées avec celles obtenues à partir de l'éthylbenzène. La ressemblance est très grande ; ceci est dû au fait que dans les deux cas, c'est le même radical primaire, CH_3 , qui est responsable de la formation des gaz légers. (Fig. 29 et 26)

Parmi les hydrocarbures aromatiques, nous voyons que les produits de dégradation poussée (benzène, toluène) diminuent quand la pression croît, tandis que le styrène et le diphényl 2-3 butane voient leur concentration augmenter. La courbe de l'éthylbenzène présente un maximum très aplati. (Fig. 30)

L'étude cinétique montre que la disparition de la molécule-mère suit, aux erreurs d'expérience près, une loi du premier ordre avec une

Pression	$4,4.10^{-3}$	$3,5.10^{-2}$	5.10^{-2}	7.10^{-2}	8.10^{-2}	$4,4.10^{-3}$	$3,5.10^{-2}$	5.10^{-2}	7.10^{-2}	8.10^{-2}
t	29,8	2,84	1,39	0,58	0,48					
Δ	100	85,5	55,6	27	24					
Polymères	98,6	43	17	8	7,7					
	% molaire					γ				
Ethane	2,7	29	28,5	30,6	33	0,16	24,4	18,5	8,3	7,8
Ethylène	3,4	3,2	3,6	2,3	2,8	0,2	2,7	2,4	0,6	0,7
Propane	2,3	1,8	1,6	0,9	1	0,13	1,5	1	0,2	0,24
Acétylène	84,7	17,1	6,7	1,3	1,2	5,9	14,4	4,4	0,3	0,3
Propylène	4,3	2	1,8	0,9	1,4	0,25	1,7	1,1	0,2	0,3
Allène	1,2	0,6	0,3	0,8						
Isobutane	1,2	0,5	0,8	0,7	0,8					0,2
Benzène		11,8	7,7	3,1	3,5		10	5	0,8	0,8
Toluène		6,7	4,5	2,2	1,9		5,6	3	0,6	0,5
Ethylbenzène		12,5	16,1	15,3	13,4		10,6	10,5	4,1	3,2
Styrène		11,2	24,6	32,5	30		9,5	16	8,8	7,1
Cumène*		25,4	53,5	79	82,3					
Allylbenzène		0,7	1,35	3,1	3,2		0,6	0,9	0,8	0,75
t-butylbenzène		0,4	1,09	2,4	3,1		0,3		0,6	0,7
α méthylstyrène		0,2	0,4	0,5	1		0,2		0,1	0,25
ϕ ϕ		0,01	0,035		0,04					
ϕ CH_2 ϕ		0,02	0,05	0,04	0,05					
ϕ $CH(CH_3)$ ϕ		0,02	0,08	0,11	0,15					
ϕ CH_2-CH_2 ϕ		0,04	0,06	0,06	0,07					
ϕ CH_2-$\underset{CH_3}{CH}$- ϕ		0,06	0,14	0,26	0,28					
ϕ $\underset{CH_3}{CH}$-$\underset{CH_3}{CH}$ ϕ ‡		0,07	0,30	2,7	2,6		0,06	0,2	0,7	0,6
Bicumyl				0,3	0,47					

TABLEAU X

* % pondéral dans le mélange recueilli.

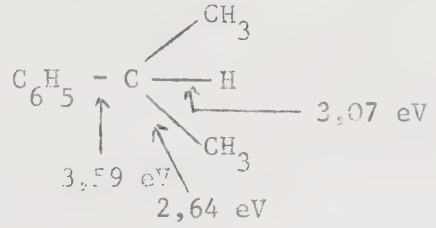
‡ Cette substance (diphényl 2-3 butane), présente dans le mélange sous la forme de ses deux isomères géométriques qui donnent deux pics distincts sur le chromatogramme, a été identifiée par son spectre RMN. Elle a été isolée par chromatographie préparative ; une solution dans le tétrachlorure de carbone donne un spectre RMN présentant des bandes de protons aromatiques, de CH et de CH_3 dont l'intensité suggère la formule : $C_6H_5 - \underset{CH_3}{CH} - \underset{CH_3}{CH} - C_6H_5$

constante de vitesse de 0,59. Nous avons montré que les molécules nouvelles les plus importantes produites à partir de l'éthylbenzène se forment suivant une loi du premier ordre sans décomposition ultérieure. Nous appliquons cette même hypothèse pour les molécules nouvelles formées dans le plasma de cumène ; nous vérifions que cette hypothèse est bien satisfaite pour l'éthane et l'éthylbenzène avec des constantes de vitesse de 0,37 et 0,17 respectivement.

Pour le styrène, la valeur de ce coefficient de vitesse n'est pas constante dans tout le domaine étudié. Nous trouvons une valeur constante (0,35) pour des pressions égales ou supérieures à 5.10^{-2} Torr. A des pressions inférieures, l'hypothèse n'est plus valable ; nous pouvons expliquer ceci par le fait qu'à faible pression, le styrène se polymérise très facilement (étude du styrène § 6.2.7).Ici, l'effet de dilution dans le plasma de cumène ne peut contrarier totalement cet effet de polymérisation.

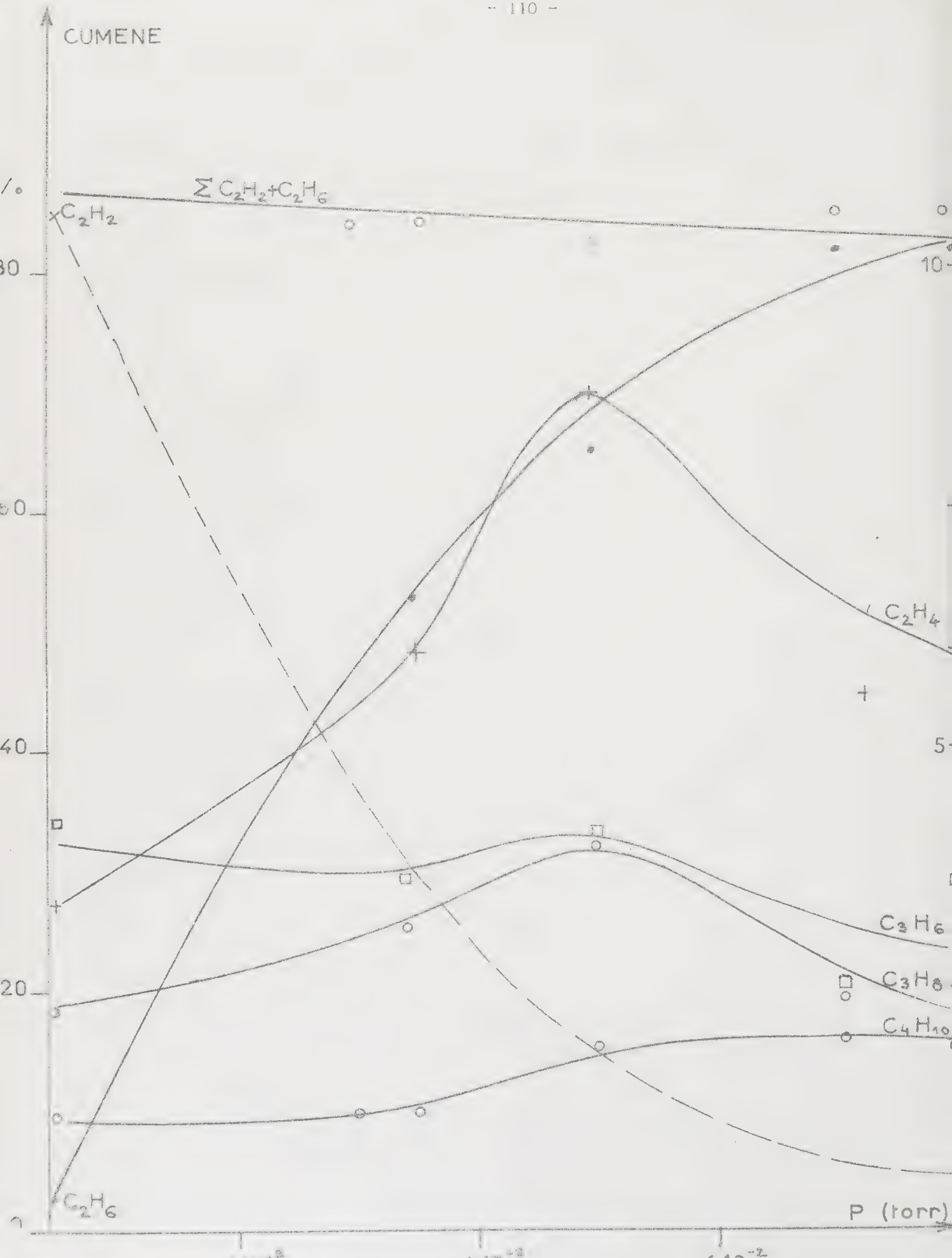
Réaction intervenant dans le plasma de cumène.-

La formation des principales molécules nouvelles, styrène, éthylbenzène et éthane, nous suggère la présence dans le plasma des radicaux primaires CH_3 et $C_6H_5-CH-CH_3$. On pouvait également les prévoir en comparant, pour les diverses liaisons, les valeurs de l'énergie de dissociation : |38|



Les rendements en styrène et éthylbenzène étant importants, on pourrait croire à une réaction de dismutation :

$$2\ C_6H_5 - CH - CH_3 \rightarrow C_6H_5\ CH = CH_2 + C_6H_5\ CH_2 - CH_3$$


CUMENE
%
Σ C2H2+C2H6
C2H2
30
20
10
40
5
C2H4
C3H6
C3H8
C4H10
C2H6
P (torr)
2.10-2
4.10-2
6.10-2

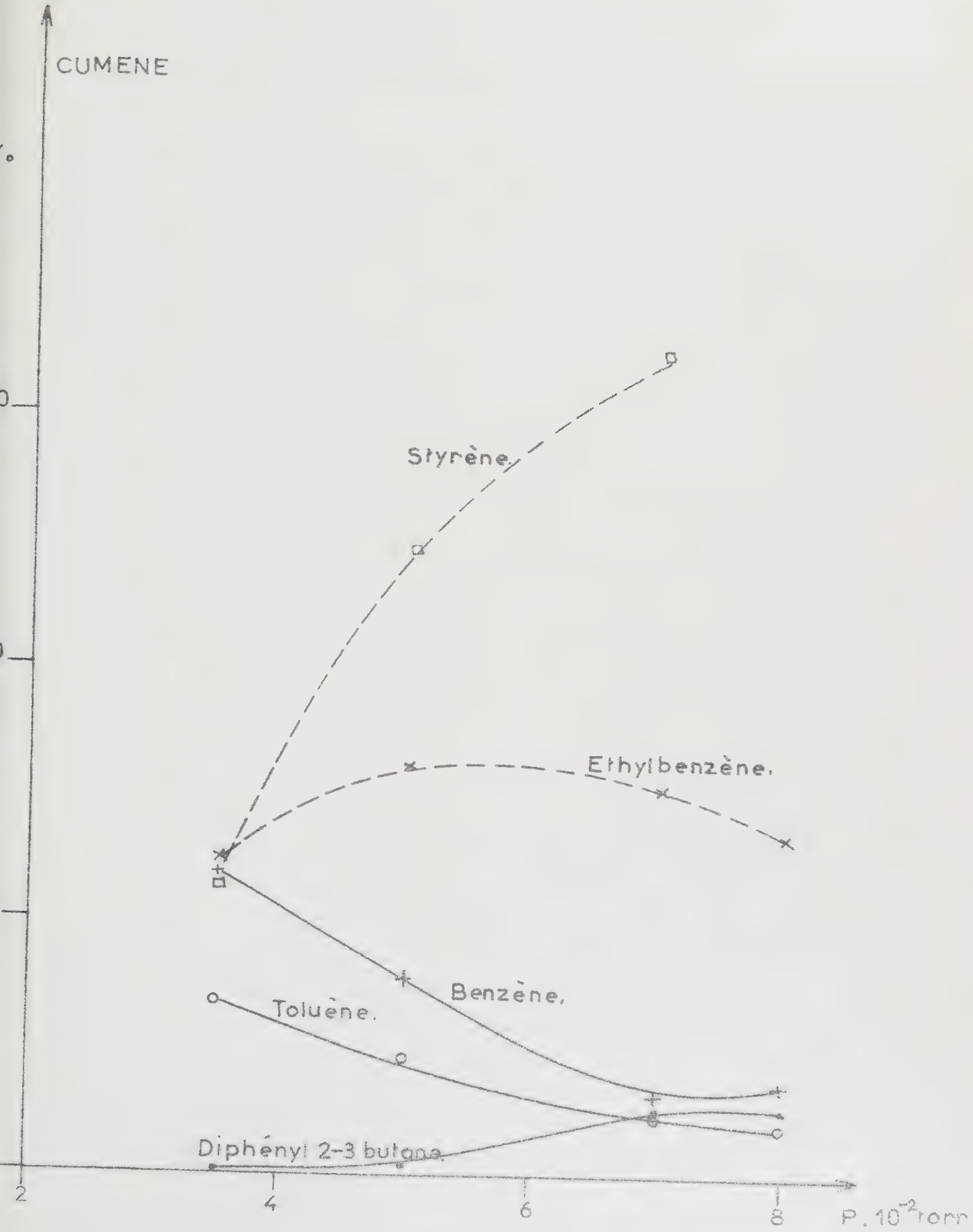

CUMENE
Styrène.
Ethylbenzène.
Benzène.
Toluène.
Diphényl 2-3 butane.
2
4
6
8
P. 10⁻² torr

FIGURE 30.

Mais les rendements en styrène et éthylbenzène varient différemment en fonction de la pression et si l'on ne peut exclure tout processus de dismutation, ce n'est pas le phénomène prépondérant.

Le rendement en styrène augmente par rapport à celui de l'éthylbenzène quand la pression croît. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité d'hydrogène formée dans la décharge est fonction décroissante de la pression. En effet, l'énergie spécifique diminue et il y a dégradation moins poussée des particules formées.

La présence d'hydrogène favorise la formation d'éthylbenzène :

$$C_6H_5\ CH - CH_3 + H \rightarrow C_6H_5 - C_2H_5$$

Quand la concentration d'hydrogène diminue, le processus compétitif de formation de styrène augmente d'autant :

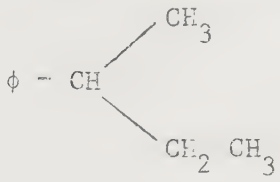
$$C_6H_5 - CH - CH_3 \rightarrow C_6H_5\ CH = CH_2 + H$$

On observe en même temps un rendement croissant en éthane et diphényl 2-3 butane, (dimères des radicaux primaires, ceux-ci étant moins dégradés vers les pressions croissantes).

A faible pression au contraire, la dégradation est plus poussée et il y a formation, entre autres, d'acétylène, de benzène et de toluène, par dégradation de CH_3 en CH pour l'acétylène et par ablation complète de la chaîne latérale suivie d'une reoombinaison du radical phényle avec H et avec CH_3 pour le benzène et le toluène respectivement.

BINDLEY et WALKER [44] ont observé le spectre d'émission du cumène. Comme pour le t-butylbenzène (cf. 6.2.4.), ils attribuent le spectre observé au benzyle (supposé présent sous forme transitoire) bien qu'il ne soit pas superposable à celui obtenu à partir du toluène. Cependant, l'existence du benzyle dans le plasma est difficile à expliquer d'après ce que nous venons de voir. Il semble plutôt que ce spectre soit dû au radical $C_6H_5\ CH\ CH_3$ dont le groupe de symétrie est le même que celui du benzyle (groupe de symétrie des dérivés monosubstitués du benzène).

6.2.10.- Butylbenzène secondaire ou sec-butylbenzène.-



La quantité de styrène obtenue à partir de cette molécule suggère, par analogie avec le cas du cumène, la formation du radical ϕ CH CH_3. L'existence de ce radical primaire suppose la rupture de la liaison entre le carbone α et la chaîne éthylique. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature l'énergie de cette liaison. Cette molécule ne diffère du cumène que par le remplacement d'un radical CH_3 par C_2H_5. Cette substitution d'un radical léger par un radical plus lourd affaiblit la force de la liaison comme on le constate par exemple dans le cas du propylbenzène et de l'éthylbenzène. (D ϕ CH_2-C_2H_5 = 62 K cal/mole ; D ϕ CH_2-CH_3 = 63 K cal/mole)|38|. Dans la molécule de sec-butylbenzène, la liaison CH-C_2H_5 est donc plus faible que la liaison CH-CH_3 et c'est elle qui se rompt le plus facilement sous l'impact électronique. Les deux radicaux primaires formés sont alors ϕ CH CH_3 et C_2H_5 . Ceci est confirmé en comparant ces résultats avec ceux du propylbenzène dont le radical primaire léger est également C_2H_5 . Dans les deux cas, l'hydrocarbure léger le plus abondamment formé est le propane.

L'étude cinétique de la décomposition de la molécule-mère donne, pour le coefficient de la dissociation supposée du premier ordre, une valeur constante et égale à 0,56. La décomposition suit donc effectivement une loi du premier ordre. Si l'on suppose que les molécules nouvelles sont formées directement à partir de la molécule-mère et sans dissociation ultérieure, les réactions de formation sont du premier ordre pour les molécules suivantes (nous donnons, entre parenthèses, la constante de vitesse de la réaction) :

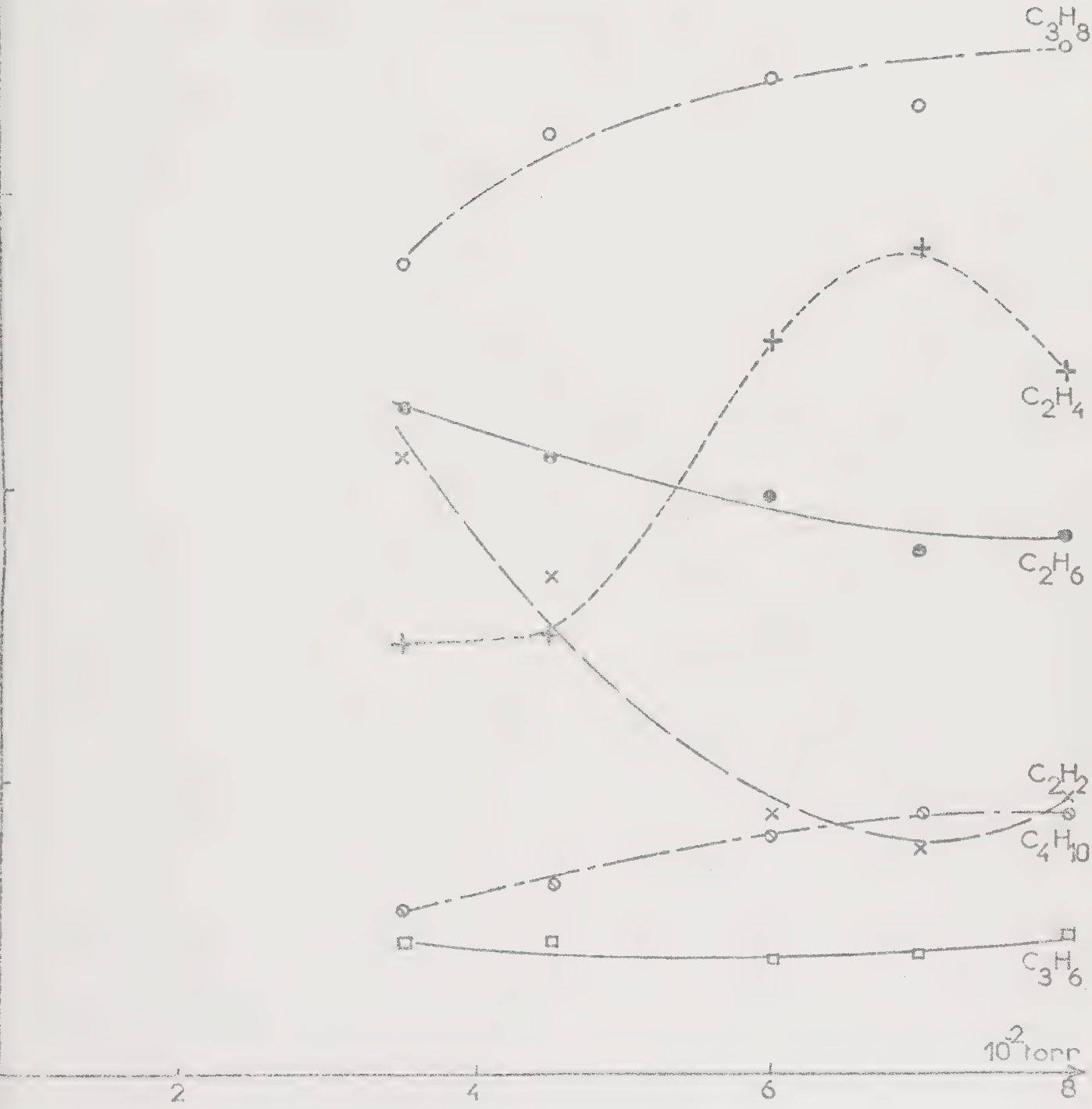
- éthane (0,6)
- propane (0,10)
- propylène (0,014)

TABLEAU XI

SEC-BUTYLBENZENE

Pression	$3,5.10^{-2}$	$4,5.10^{-2}$	7.10^{-2}	6.10^{-2}	8.10^{-2}	$3,5.10^{-2}$	$4,5.10^{-2}$	7.10^{-2}	6.10^{-2}	8.10^{-2}
t	2,98	1,785	0,771	0,666	0,595					
Δ	77,5	62	43	30	33					
Polymère	31	19	13	5,5	9,5					
	% molaire					γ				
Ethane	13,6	10	7,8	7,3	8,04	12,5	7,5	3,9	2,4	3
Ethylène	8,8	7,2	11,8	9,1	10,6	8,1	5,4	5,8	3,1	3,9
Propane	16,7	14,9	13,9	12	15,1	15,3	11,3	6,9	4,2	5,6
Acétylène	12,6	8,1	3,2	3,1	4,1	13,7	7,2	1,8	1,2	1,8
Propylène	2,7	2,1	1,7	1,3	2	2,5	1,6	0,9	0,45	0,75
Allène	0,5	0,14	0,06							
i-butane	0,45									
Butane	3,30	2,3	4,06	2,9	4	3	2,3	2	1,54	1,4
Butène	1,5	0,8	0,13							
Propyne		0,3								
Pentane		0,14		0,9						
Hexane				1,35						
Benzène	5,3	3,37	3,35	2,2	2,55	4,86	2,55	1,66	0,76	0,95
Toluène	2,5	1,7	1,18	1	1,1	2,3	1,3	0,6	0,3	0,4
Ethylbenzène	8,3	8,1	8,35	8	8,31	7,6	6,1	4,1	2,7	3
Cumène	4,8	6,7	7,45	8	7,6	4,4	5	3,7	2,7	2,8
Styrène	14,3	26,3	27	25	27,3	13,1	16,7	13,3	8,6	13,5
n ϕ C_3	0,9	1,6	3,10	4	3,4					
t ϕ C_4	1,45	2,24	3,46	5	4,2					
sec-butylbenzène	32,7	47,2	66	73,5	73,6					
n ϕ C_4		0,75	1	1,5						
$\phi-C=C(CH_3)(CH_3)$			0,7	1,1						
ϕ ϕ		0,04			0,01					
ϕ CH_2 ϕ	0,03	0,04	0,06		0,02					
ϕ $CH(CH_3)$ ϕ	0,02	0,09	0,04		0,05					
ϕ CH_2 CH_2 ϕ		0,08		0,2	0,04					
ϕ CH_2 $CH(CH_3)$ ϕ	0,05	0,3	0,12		0,18					
ϕ $CH(CH_3)$-$CH(CH_3)$ ϕ	0,08	0,87	0,61	4,1	1,27	0,07	0,66	0,3	1,4	0,47

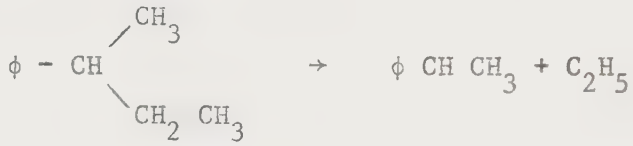
Sec-butylbenzène



- butane (0,025)
- éthylbenzène (0,057)
- cumène (0,048)

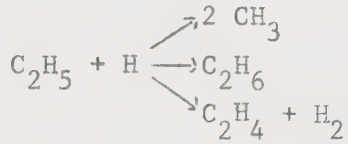
Les réactions suivantes interviennent dans le plasma du sec-butylbenzène :

- Réaction de décomposition.

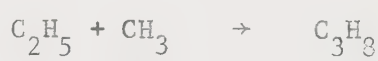


- Formation de styrène.

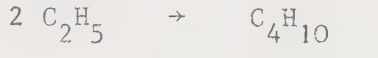
- Formation d'éthane et d'éthylène.



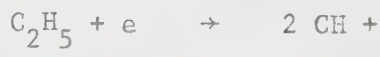
- Formation de propane.



- Formation de butane ou éthane et éthylène (dismutation).



En outre, à basse pression, il y a formation importante d'acétylène, donc de CH :



L'éthylbenzène et le cumène sont formés respectivement par recombinaison du radical primaire ϕ CH- CH_3 avec H et avec CH_3.

La variation de la pression n'a pas une très grande influence sur les concentrations relatives des molécules nouvelles ; seule, la concentration de l'acétylène subit une forte diminution lorsque croît la pression.

6.2.11.- Iso-butylbenzène.- $\phi\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)_2$

On sait que la liaison la plus faible de la molécule d'isobutylbenzène se situe entre les carbones α et β de la chaîne latérale et vaut 54,5 Kcal/mole soit 2,36 eV.|38|. Les deux radicaux primaires formés par la rupture de cette liaison sont le benzyle et le radical isopropyle. On peut expliquer aisément, à partir de ces radicaux, la formation des principales molécules nouvelles.

On remarque, sur le tableau des résultats, que les concentrations relatives des diverses molécules nouvelles restent toujours du même ordre de grandeur et que, pour des pressions au moins égales à 3.10^{-2} Torr, les γ diminuent quand la pression augmente. En effet, quand la pression augmente, le taux de conversion diminue et le nombre total de molécules nouvelles diminue ; si la concentration relative de celles-ci ne varie pas, le rendement de formation de chacune d'elles diminue.

Etude cinétique.

La loi de décomposition de la molécule-mère est une loi du premier ordre avec une constante de vitesse de réaction de 0,57 à 10 % près.

En supposant que les molécules formées sont le résultat de réactions du premier ordre, sans décomposition ultérieure, nous vérifions que cette loi est satisfaite pour les molécules suivantes (nous donnons, entre parenthèses, la valeur de la constante de vitesse de réaction) :

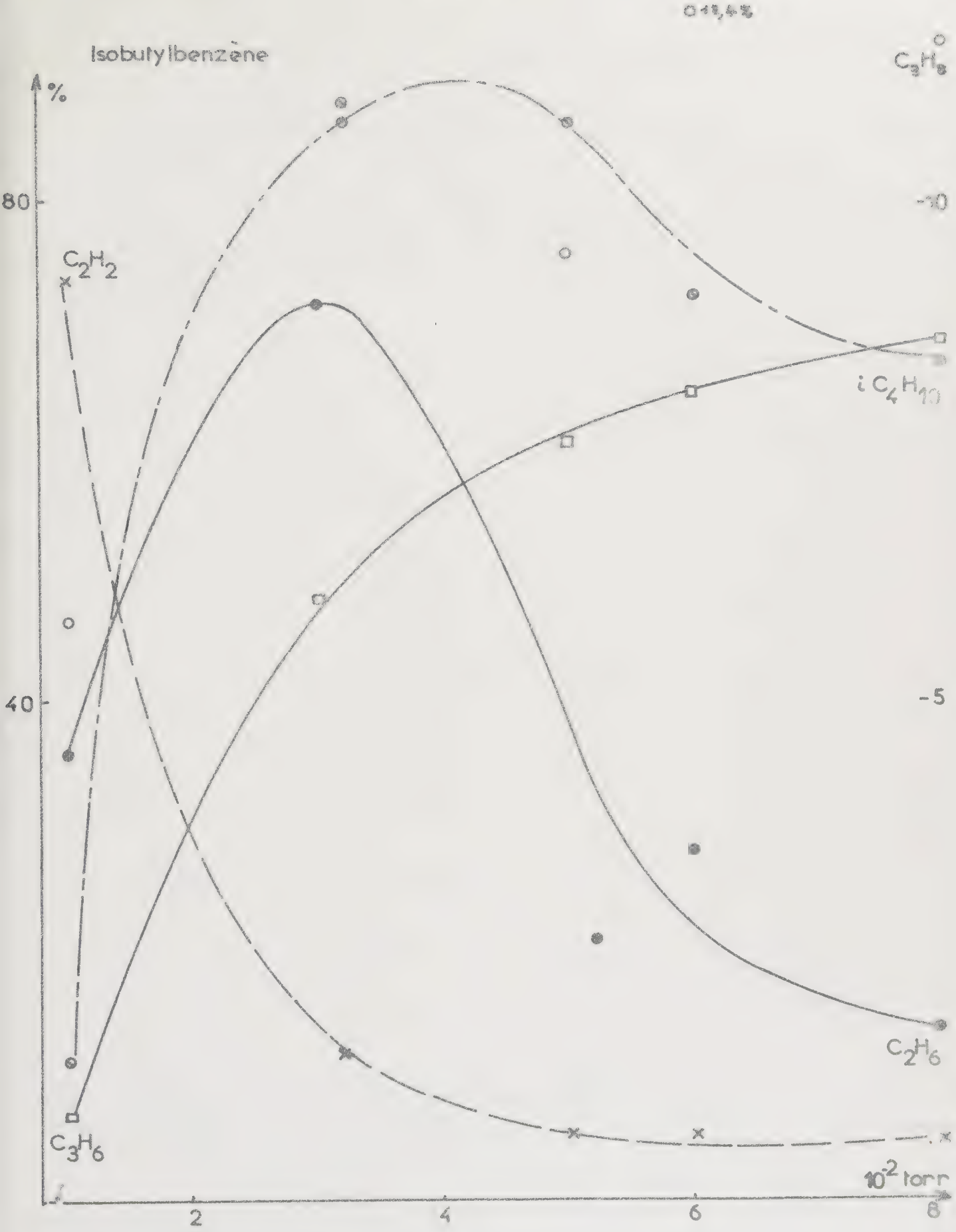
- éthylène (0,012)
- propane (0,034)
- propylène (0,18)
- toluène (0,11)

Alors que la formation d'éthylène (à partir de $CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3$) et celle du propylène (à partir du même radical) doivent évidemment être du premier ordre, il faut supposer que la formation de propane et de toluène s'effectue dans des conditions telles qu'elles deviennent du premier ordre.

TABLEAU XII

ISO-BUTYLBENZENE

Pression	10^{-2}	3.10^{-2}	5.10^{-2}	6.10^{-2}	8.10^{-2}	10^{-2}	3.10^{-2}	5.10^{-2}	6.10^{-2}	8.10^{-2}
t	8,93	2,22	1,44	0,93	0,638					
Δ	100	73	51	41	33					
Polymère	96,3	30	14	11	8					
	% molaire					γ				
Ethane	4,5	6	1,4	1,8	0,7	0,8	4,8	0,84	0,59	0,24
Ethylène	2,4	2,8	1,7	1,9	1,3	0,38	2,20	0,99	0,64	0,44
Propane	5,8	6,1	5,3	6,5	4,9	0,98	4,8	3,2	2,2	1,7
Acétylène	74,2	6,7	3,1	2,8	1	14,5	6,2	2,2	1,1	0,39
Propylène	8,9	27,3	33,7	34,3	29,9	1,5	21,5	20	11,3	10,3
Allène	2,6	2	1,1	0,5	0,36					
Isobutane	1,4	6,2	6	0,5	3,7					
Diisopropyle		3,6	3	9	15		2,8	1,8	2,4	5,2
Benzène		4,6	3,34	3,2	2,6		3,6	2	1,07	0,89
Toluène		17	20,5	17,5	20,7		13,4	12,2	5,76	7,11
Ethylbenzène		9,2	9,8	5,4	6,4		7,29	5,84	1,79	2,21
Styrène		1,6	2,2	1,5	2,4					
Iso-butylbenzène		38,3	57	66,8	73,2					
$\phi-CH_2-C(CH_3)=CH_2$		1,16	0,8		2					
$\phi-CH=C(CH_3)_2$		0,6		1,1						
n ϕ C_4		1,28		3						
ϕ ϕ		0,12								
ϕ CH_2 ϕ		0,35	0,4	0,43	0,42					
ϕ $CH(CH_3)$ ϕ		0,03		0,06						
ϕ CH_2CH_2 ϕ		3,34	4,85	17	7,5		2,6	2,9	5,6	2,6


Isobutylbenzène
%
80
40
C_2H_2
C_3H_6
C_3H_8
iC_4H_{10}
C_2H_6
10
5
10^{-2} torr
2
4
6
8

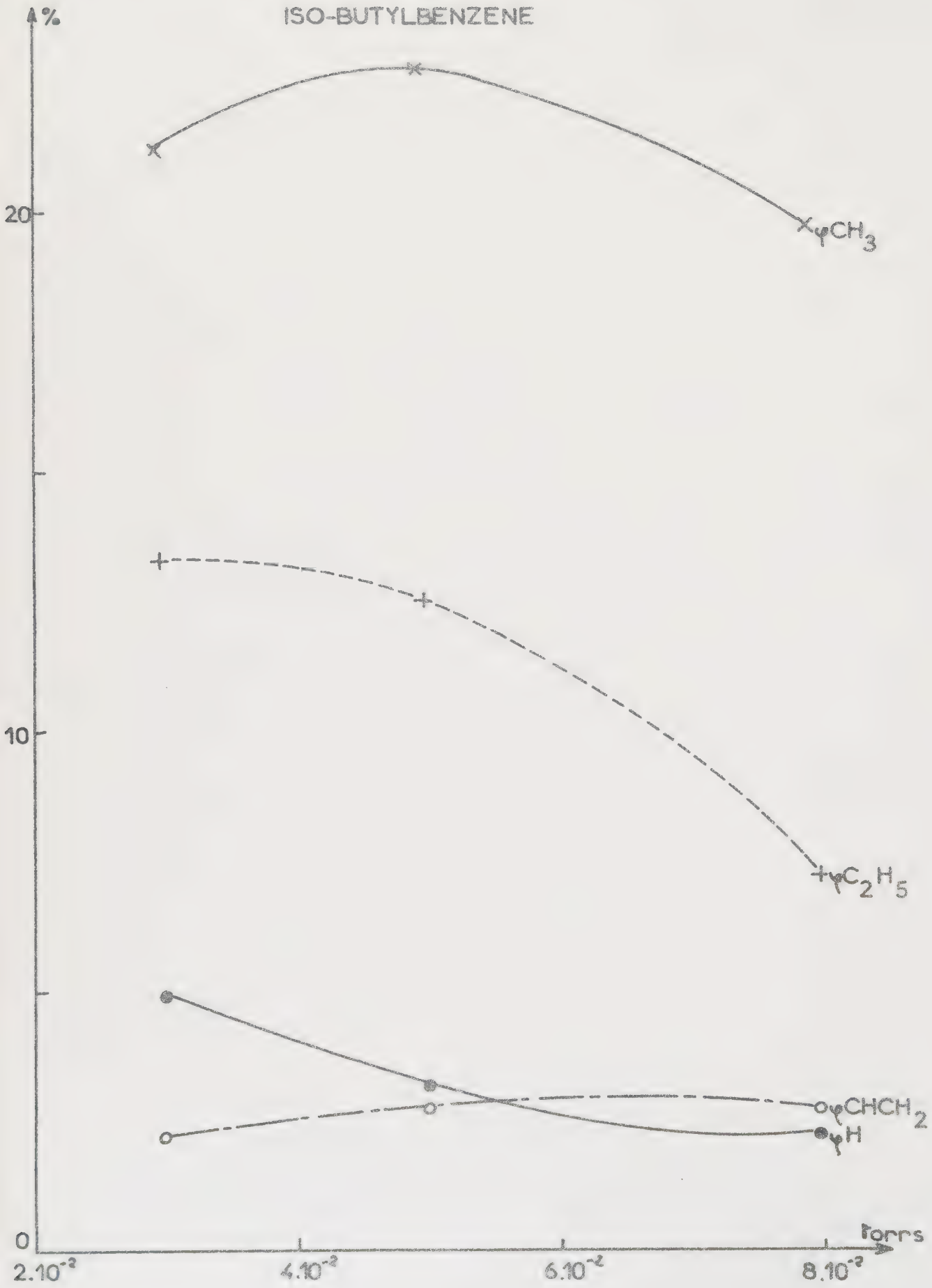

ISO-BUTYLBENZENE
%
20
10
0
φCH3
φC2H5
φCHCH2
φH
Torrs
2.10-2
4.10-2
6.10-2
8.10-2

FIGURE 33.

Réactions de formation des molécules nouvelles dans le plasma d'isobutylbenzène.

Les molécules les plus abondantes sont le propylène et le toluène, sauf à la très basse pression de 10^{-2} Torr, où il n'y a pas de liquide recueilli et où le principal composé formé est l'acétylène.

Réaction de décomposition :

(1)

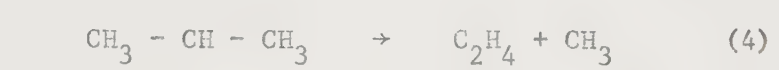
Formation du propylène :

(2)

Formation du toluène :

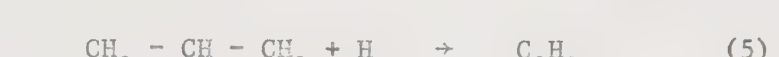
(3)

Formation de l'éthylène :



(4)

Formation du propane :

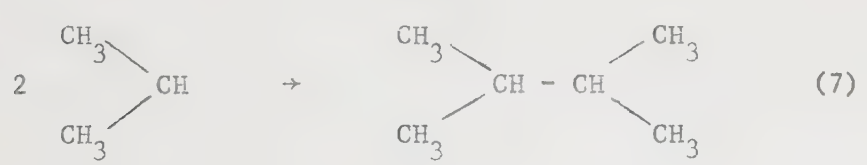


(5)

Formation de l'éthylbenzène :

(6)

Formation du 2-3 diméthylbutane ou diisopropyle :



(7)

Quand la pression augmente, la concentration relative de cette dernière molécule, parmi les molécules nouvelles, augmente et seule cette molécule présente ce comportement. Les réactions (2) et (4) ont lieu lorsque le radical $i\text{-}C_3H_7$ possède de l'énergie en excédant, ou est frappé par un autre électron. A forte pression, l'énergie spécifique diminue ("t") et la probabilité pour le radical de posséder une énergie excédentaire diminue d'autant ; en outre, la concentration électronique diminue (§ 2.4.3.). Le radical ne subissant aucune décomposition a ainsi tendance à se recombiner avec lui-même, ce qui explique la concentration relative plus forte vers les pressions croissantes.

6.2.12.- Méthane.-

Dans l'étude des hydrocarbures aromatiques, nous observons la formation de radicaux légers comme CH_3 , qui se combinent soit avec les radicaux lourds, soit avec eux-mêmes. Pour étudier le comportement de ces radicaux légers en l'absence de radicaux aromatiques, nous avons étudié le plasma de méthane obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que les plasmas d'hydrocarbures aromatiques |16|.

Le système d'introduction du gaz dans l'enceinte de décharge est la seule modification apportée au dispositif expérimental. Le méthane est détendu dans une vessie à la pression atmosphérique, et après passage à travers un débitmètre, est introduit par un robinet à pointeau dans l'enceinte de décharge.

La quantité de méthane introduite est déterminée par la mesure du débit maintenu constant pendant la durée d'une expérience.

La détermination de la quantité de méthane dissocié par passage dans la décharge est faite à partir du nombre d'atomes de carbones contenus dans le mélange gazeux recueilli. Nous ne tenons pas compte de la formation de polymères qui d'ailleurs est moins importante que dans les plasmas d'hydrocarbures aromatiques.

Identification spectroscopique du radical CH.-

La formation en quantité abondante d'acétylène nous suggère la présence de radicaux $\dot{C}H$ dans le plasma. Pour le vérifier, nous avons photographié le spectre de la décharge : le spectre de CH est très intense (4315 Å- 3871 Å) ; nous observons également les raies de l'hydrogène (H_β, H_γ) et les bandes de l'hydrogène moléculaire.

Nous avons projeté l'image du tube contenant le plasma sur la fente d'entrée d'un spectrographe et parallèlement à cette fente. Nous obtenons ainsi sur le spectrogramme :

- en abscisse l'échelle des longueurs d'onde,
- en ordonnée les distances comptées le long du tube.

Dans la mesure où nous travaillons dans la partie rectiligne de la caractéristique de la plaque photo utilisée (Kodak OAO) la densité d'une raie d'émission est proportionnelle à la quantité du corps émetteur excité présent dans le tube.

En enregistrant au microdensitomètre le profil longitudinal de la raie de longueur d'onde 4315 Å, caractéristique du radical CH, nous pouvons obtenir la répartition des radicaux CH excités le long du tube d'excitation. Nous avons obtenu le spectre d'émission du plasma correspondant à un débit de 0,6 ℓ/h de méthane et une pression de l'ordre de 10^{-1} Torr, l'énergie fournie à l'oscillateur était de 60 W.

Le profil longitudinal obtenu montre que les radicaux CH excités sont très abondants entre les bagues d'excitation et que leur concentration croît de l'amont vers l'aval. (Fig. 34).

A l'extérieur des bagues d'excitation, cette concentration décroît rapidement.

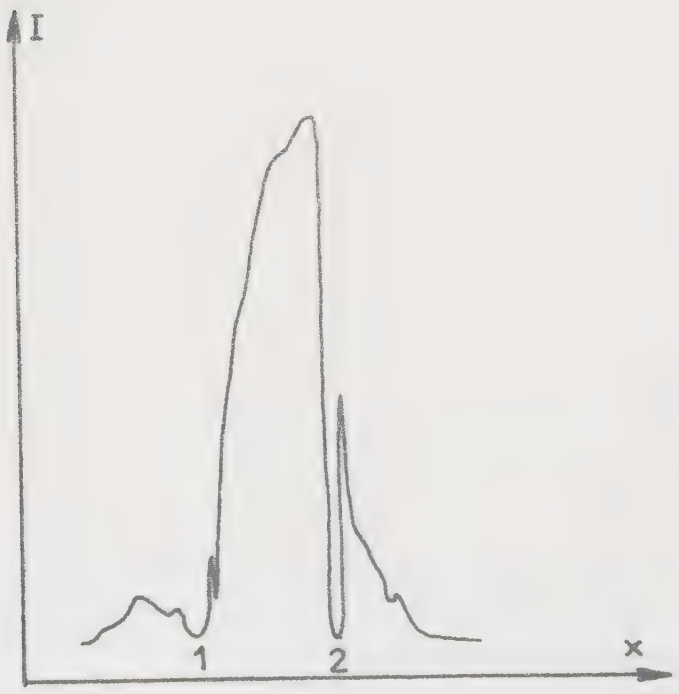


FIGURE 34.

1. Image de la bague d'excitation amont
2. Image de la bague d'excitation aval.

Pression	$2,2.10^{-1}$		$1,2.10^{-1}$		6.10^{-2}		4.10^{-2}	
t	0,77		1,25		2,86		5	
Δ %	14		26		40		52	
	% molaire	γ × 100	% molaire	γ × 100	% molaire	γ × 100	% molaire	γ × 100
Ethane	61,5	4	52,1	6,2	47,2	8,5	40,6	10
Ethylène	5,4	0,35	4,8	0,58	3,2	0,57	3,9	1
Propane	2,2	0,15	3,7	0,44	5,06	0,9	6	1,5
Acétylène	23,1	1,5	23,3	2,8	31,7	5,7	36	9
Propylène	0,48	0,03	1,46	0,18	1,2	0,2	1,5	0,37
Allène	1,58	0,1	2,22	0,26	2,56	0,47	2,9	0,7
Isobutane	0,67		0,4		0,34		0,38	
Butane	0,66	0,04	5	0,6	2,9	0,5	3,45	0,85
Butènes	0,3		0,85		0,4		0,56	
Propyne	3,9	0,25	5,1	0,6	4,74	0,85	4,13	1

TABLEAU XIII

$t = \frac{u}{v}$ u énergie absorbée par le plasma supposée constante et prise arbitrairement égale à 1.
v débit volumique de méthane en $\ell \times h^{-1}$.

Δ taux de conversion du méthane

$\gamma = \frac{\text{nombre de molécule } C_xH_y \text{ formé}}{\text{nombre de molécule de méthane introduite.}}$

Résultats.-

Le mélange gazeux que nous obtenons contient les mêmes espèces que les mélanges gazeux formés à partir de l'éthylbenzène par exemple. Il y a cependant une différence assez importante dans la concentration en acétylène qui reste dans le cas du méthane toujours importante quand la pression augmente.

Etude cinétique.-

Nous reprenons pour le méthane le même schéma d'étude cinétique que celui adopté pour les hydrocarbures aromatiques.

Nous trouvons que la loi de dissociation du méthane est du premier ordre avec une constante de vitesse $a_1 = 0,19$ à 25 % près.

Nous trouvons également que les lois de formation de l'éthane et de l'acétylène sont du premier ordre et que ces molécules ne subissent pas de dissociation par la suite. Les constantes de vitesse sont respectivement, à 25 % près, $k_1 = 0,045$; $k_2 = 0,025$.

Réactions intervenant dans le plasma de méthane.-

Dissociations.-

Les réactions possibles de dissociation du méthane sont :

$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2 - 84$ kcal/mole soit 3,65 eV (1)

$CH_4 \rightarrow CH_3 + H - 101$ kcal/mole soit 4,4 eV (2)

$CH_4 \rightarrow CH + H + H_2 - 210$ kcal/mole soit 9,1 eV (3)

D'autre part, nous connaissons les énergies des réactions suivantes :

$CH_3 \rightarrow CH_2 + H - 85$ kcal/mole soit 3,7 eV (4)

$CH_2 \rightarrow CH + H - 128$ kcal/mole soit 5,57 eV (5)

Quel que soit le processus qui conduit à la formation du radical CH , l'énergie mise en jeu est supérieure à celle nécessaire à la formation de CH_3 et CH_2 , donc ces radicaux sont également présents dans le plasma de méthane puisque la présence de CH est détectée.

Formation des principales molécules nouvelles.-

Les réactions des radicaux CH , CH_2 , CH_3 entre eux et avec le méthane permettent d'obtenir une même molécule suivant plusieurs processus dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales.

Formation de l'éthane.-

La plupart des auteurs |6||17||55| admettent comme prédominant le processus :

$$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 \qquad (6)$$

Dans notre étude, lorsque la pression augmente, cette réaction est favorisée : l'énergie spécifique décroît, ce qui, d'une part, réduit la dissociation de CH_4 , d'où une dilution moindre de cette molécule, et d'autre part favorise la formation de radicaux CH_2 .

Les autres réactions possibles sont :

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad (7)$$

et $$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6 \qquad (8)$$

C_2H_5 provenant de la réaction :

$$CH + CH_4 \rightarrow C_2H_5 \qquad (9)$$

Les réactions (6) (7) (8) et (9) concourent à la formation de l'éthane.

Les réactions(8)et(9)sont surtout importantes à faible pression car l'énergie spécifique est alors élevée et facilite la formation de CH. Le radical éthyle obtenu à partir de (9) est ainsi formé surtout à basse pression. Ceci est mis en évidence par la formation, plus importante à basse pression qu'à forte pression, de molécules de butane et de propane formées à partir de ce même radical.

Formation d'acétylène.

La forte émission du radical CH observée dans la décharge nous suggère le processus :

$$CH + CH \rightarrow C_2H_2 \qquad (10)$$

D'après BRAUN |56| le processus suivant intervient également :

$$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \qquad (11)$$

La formation importante d'acétylène, à partir du méthane, même à forte pression, est due au concours de ces deux réactions, la réaction (11)devenant prépondérante à forte pression à cause de la facilité de formation de CH_2. C'est ce qui explique qu'à partir du méthane, la formation d'acétylène est toujours importante car la formation de CH_2 requiert l'énergie minimum : 3,65 eV ; l'éthylbenzène lui aussi donne des radicaux à un atome de carbone ; mais c'est la formation de CH_3 qui est la plus facile (2,73 eV). La formation de CH_2 demande autant d'énergie à partir de CH_3 qu'à partir de CH_4|6|. Donc sa formation à partir de l'éthylbenzène demande deux fois plus d'énergie qu'à partir du méthane. Pour cette raison, la formation d'acétylène à partir de l'éthylbenzène et des hydrocarbures aromatiques en général, est beaucoup moindre qu'à partir du méthane.

Conclusion.-

A partir du méthane, nous obtenons qualitativement les mêmes produits que dans la fraction gazeuse à partir du radical méthyle issu des hydrocarbures aromatiques.

Cependant, il y a une différence essentielle dans la quantité d'acétylène formé : dans le cas du méthane, cette quantité d'acétylène est du même ordre de grandeur que celle de l'éthane, alors qu'elle est environ dix fois inférieure dans le cas des hydrocarbures aromatiques.

Ce phénomène est dû à la relative facilité avec laquelle le méthane se dissocie pour donner directement les radicaux CH_2 ou CH suivant les conditions.

Il y a donc, dans le plasma du méthane, formation de trois radicaux de taille similaire (à un seul atome de carbone) et il n'est pas toujours facile, à partir des produits de recombinaison, de déterminer la nature et le rôle exacts des radicaux formés.

Dans le plasma d'un hydrocarbure aromatique à chaîne aliphatique, au contraire, il y a rupture de la chaîne entre le premier et le deuxième atome de carbone, avec formation de deux radicaux très différents :

- un radical aromatique ;
- un radical aliphatique qui, au cas où il comporte un seul atome de carbone, est toujours CH_3. (Ethylbenzène, cumène, ter-butylbenzène, éthyltoluènes) ; il est alors plus facile, à partir des produits de recombinaison, d'identifier les processsus primaires.

Malgré la simplicité apparente de la molécule de méthane, l'étude du plasma de méthane n'est donc pas plus simple que celle d'un plasma d'hydrocarbure atomatique.

7.- CONCLUSION.-

Nous avons étudié l'action d'une décharge électrique radiofréquence sur des vapeurs d'hydrocarbures, principalement aromatiques, sous des pressions comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} Torr. Nous avons effectué l'étude physique et physico-chimique de ces décharges.

Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés physiques du plasma moléculaire engendré par l'action de la décharge sur des vapeurs d'hydrocarbures. Nous avons eu recours à deux techniques déjà éprouvées sur les plasmas d'argon : technique des sondes de Langmuir et technique hyperfréquence de la cavité résonnante.

Nous avons, dans un premier temps, étudié des plasmas non polluants, par la méthode des sondes, dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'obtention des plasmas organiques. Nous avons montré par cette méthode que, dans un plasma obtenu à des pressions variant de 10^{-2} à 10^{-1} Torr, la température électronique est constante à 25 % près et est de l'ordre de 4 à 6 eV dans l'argon (1 eV = 11 600°K). Nous avons également réussi, malgré certaines difficultés expérimentales* à mesurer la température électronique d'un plasma de méthane : elle est de 3,9 eV. Cette énergie électronique dans le plasma de méthane est constante à 10 % près pour des pressions comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} Torr et pour une puissance de 60 W fournie à l'étage amplificateur du générateur radiofréquence.

Nous avons vérifié que, dans un plasma d'argon, la fonction $n_e(r)$ (profil de la densité électronique) est pratiquement parabolique ; ceci montre que le plasma est contrôlé par diffusion ambipolaire. Nous avons tenu compte de cette distribution dans le calcul de l'expression de la densité électronique à partir du glissement de fréquence d'une cavité résonnante. Les mesures de densité faites par sondes et cavité sur les plasmas de gaz inorganiques présentent des écarts croissant progressivement de 6 % pour 10^{-3} Torr à 22 % pour 10^{-1} Torr.

---

* En raison de la formation de dépôts de polymères sur toute surface en contact avec les plasmas d'hydrocarbures, la technique des sondes est difficilement utilisable dans ces plasmas.

Nous avons ensuite déterminé la densité électronique et la fréquence de collisions élastiques électron-neutres dans nos plasmas, ce qui ne semble pas avoir été entrepris jusqu'à présent. Ces mesures ont été effectuées par la méthode de la cavité résonnante. A énergie constante fournie au plasma, la densité électronique dans les plasmas d'hydrocarbures aromatiques varie considérablement avec la pression. La densité présente un maximum très marqué pour des pressions voisines de 10^{-2} Torr. La densité diminue ensuite rapidement, puis se stabilise vers les pressions supérieures à 5.10^{-2} Torr environ. La pression correspondant au maximum observé dépend de la nature du composé plasmagène. Les densités obtenues sont le résultat de la concurrence entre les collisions ionisantes et les autres collisions inélastiques dont les effets respectifs varient avec chaque composé ; ainsi se trouve expliqué le déplacement des courbes de densité d'un composé à l'autre.

Les fréquences de collisions élastiques, mesurées pour la première fois dans ces plasmas, sont de l'ordre de 10^{9} s^{-1} pour une pression d'environ 5.10^{-2} Torr. Notons que cette fréquence augmente avec la pression, ainsi qu'avec les dimensions de la molécule plasmagène, comme on pouvait le prévoir à priori. Nous vérifions ainsi qu'une des hypothèses admises dans l'exploitation de la méthode de mesure par cavité est satisfaite ; en effet, la fréquence de collisions élastiques ν_c est inférieure à la pulsation ω des ondes hyperfréquences de mesure et ν_c^2 est négligeable devant ω^2.

En outre, ν_c est environ dix fois supérieur à ω_{RF}, pulsation des ondes excitatrices : des variations notables de cette pulsation n'auraient aucune influence sur l'énergie absorbée par le plasma.

A partir du taux de dissociation de la molécule plasmagène et de la durée de vie libre des électrons dans la post-décharge, nous avons effectué une estimation de la fréquence de dissociation et de la fréquence d'ionisation. La fréquence d'ionisation est environ deux cents fois inférieure à la fréquence de dissociation. La contribution des ions à la formation, dans nos plasmas, de radicaux, y compris par le phénomène de la

recombinaison dissociative, est donc négligeable, comparée à la dissociation qui provoque la formation directe de radicaux libres.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié successivement l'action physico-chimique de la décharge électrique radiofréquence, dans les vapeurs de plusieurs hydrocarbures aromatiques. Un premier résultat important : dans nos expériences, c'est-à-dire avec les vitesses électroniques de nos plasmas, le noyau benzénique de nos hydrocarbures se comporte comme une entité indestructible et toutes les dissociations s'effectuent au niveau de la (ou des) chaîne(s) latérale(s) ; il s'ensuit que l'étude du toluène n'est pas plus compliquée que celle du méthane dans lequel un atome d'hydrogène aurait été remplacé par un radical indestructible et inerte.

La dissociation de la molécule-mère se fait essentiellement au niveau de la liaison la plus faible de la molécule, qui, conformément à ce que nous venons de dire, se trouve toujours dans la chaîne latérale. La formation abondante de molécules d'hydrocarbures aromatiques binucléaires de structure symétrique montre que les deux radicaux en jeu, identiques puisque le dimère est symétrique, proviennent de deux molécules-mères ayant subi la même dissociation.

Cette formation de radicaux confirme la théorie de BURTON et FUNABASHI selon laquelle, dans une décharge, les molécules sont excitées jusqu'à un état métastable qui donne facilement naissance à des radicaux. Ceci est conforme à la remarque, maintes fois faite par divers auteurs, que les composés aromatiques sont facilement portés à des états triplets. En effet, la durée de vie relativement longue des états métastables permet la réalisation de collisions conduisant à la dissociation de la molécule.

L'étude cinétique que nous avons effectuée sur quelques hydrocarbures nous a permis de vérifier que la dissociation de la molécule-mère suit une loi du premier ordre, ce qui est en accord avec le fait que les molécules-mères sont de quelques dizaines de milliers à quelques centaines de milliers de fois plus nombreuses que les électrons. Nous avons

également montré que les principales molécules nouvelles se forment selon une loi du premier ordre, donc par recombinaison d'un radical libre du plasma avec un radical adsorbé sur les parois, et que les molécules ainsi formées ne subissent pratiquement pas, par la suite, de décomposition.

L'énergie spécifique fournie au plasma a une influence :

- sur le taux de conversion de la molécule-mère, qui augmente avec cette énergie et
- sur la concentration relative des molécules nouvelles formées.

A forte énergie spécifique, les substances provenant d'une dégradation poussée de la molécule-mère ont une concentration plus forte qu'à faible énergie, par exemple, l'acétylène, le benzène... A faible énergie, par contre, la formation de dimères des radicaux primaires est favorisée.

Le comportement des radicaux ayant leur électron non apparié sur un carbone secondaire ou tertiaire est caractérisé par une formation abondante d'hydrocarbures éthyléniques. Ainsi, le radical C_6H_5-CH-CH_3 issu du cumène ou de sec-butylbenzène, fournit une grande quantité de styrène ; à partir du t-butylbenzène, qui donne naissance au radical C_6H_5-$C(CH_3)_2$, on obtient l'α-méthylstyrène et à partir de l'isobutylbenzène qui donne naissance au radical isopropyle, on obtient une grande quantité de propylène.

Notons que la température de l'ensemble du plasma est à peine supérieure (de quelques dizaines de degrés) à la température ambiante moyenne. Les phénomènes thermiques sont donc mineurs. L'énergie des électrons du plasma (de l'ordre de 4 eV) est suffisante pour dissocier les molécules. Les courbes donnant, en fonction de la pression, les variations du taux de dissociation de la molécule-mère et de la densité électronique ont des allures comparables, ce qui montre qu'au moins, en première approximation, le taux de dissociation est proportionnel à la concentration électronique.

B I B L I O G R A P H I E

|1| VACHER M., LORTIE Y., Réun. Int. Spectr. Moléc. Paris, 1953, p. 231.

|2| HITTORF W., Wied. Ann. LII p. 473, 1884.

|3| GLOCKER G., LIND S.C., "The electrochemistry of gases and others dielectrics", John Wiley, N.Y., 1939.

|4| SCHULER H., STOCKBURGER M., Spectrochim. Acta, 15, 981, 1959.

|5| KRAAIJVELD H.J., WATERMANN H.I., Brennstoff Chemie, 43, n° 1, p. 1, 1962.

|6| BORISOVA E.N., EREMIN E.N., Russian J. Phys. Chem., 41, 169, 1967.

|7| IL'IN D.T., EREMIN E.N., Zh. Prikl. Khim, 35, 2064, 1962.

|8| THOMPSON J.J., Phil. Mag. (5), XXXII, p. 321, 1891.

|9| Mc CARTHY R.L., J. Chem. Phys., 22, n° 8, p. 1360, 1954.

|10| KAUFFMAN F., Proc. Roy. Soc., A 245, 128, 1958.

|11| STREITWIESER A., WARD H.R., J. Amer. Chem. Soc., 85, 5, 539, 1963.

|12| Mc WHIRTER R.W.P. Plasma diagnostic Techniques, Acad. Press, N.Y. 1965.

|13| GRIEM H.R. Plasma spectroscopy, Mc Graw Hill, N.Y., 1964.

|14| WIESE W.L., Plasma diagnostic Techniques, Acad. Press, N.Y., 1965.

|15| DINAN F.J., FRIDMANN S., SCHIRMANN P.J., Advan. Chem. Ser., 80, 289, 1969.

|16| LE GOFF F., VUILLERMOZ B., J. Chim. Phys., 66, n° 3, p. 43, 1969.

|17| BOIS D'ENGHIEN A.P., VREBOSCH J., VAN TIGGELEN A., Bull. Soc. Chim. Fr. n° 6, 2315, 1968.

|18| DELCROIX J.L. Physique des plasmas (I)(II) Dunod, Paris, 1963 1966.

|19| WHARTON C.B. Plasma diagnostic Techniques, Acad. Press, N.Y., 1965.

|19 bis| BUCHSBAUM S.J., BROWN S.C., Phys. Rev., 106, 196, 1957.

|20| INGRAHAM J.C., BROWN S.C., The application of plasmas to chemical processing M I T press, 1967.

|21| BURGER J., Thèse 3ème Cycle, Rennes, 1968.

|22| DAVID M., Thèse 3ème Cycle, Rennes, 1969.

|23| BROWN S.C., ROSE D.J., J. Appl. Phys., 23, 711, 1952.

|24| LANGMUIR I., Gen. Elec. Rev., 27, 449 ff, 1924, Phys. Rev., 33, 954, 1929 et 34, 876, 1929.

|25| LAFRAMBOISE J.G., University of Toronto, Institute for Aerospace Studies Report n° 100, 1966.

|26| JOHNSON E.O., MALTER L., Phys. Rev., 80, 58, 1950.

|27| CHEN F.F., Plasma diagnostic Techniques, Acad. Press, N.Y., 1965.

|28| BOHM D., BURHOP E.H.S., MASSEY H.S.N., The characteristics of electrical discharges in magnetic fields., Mc Graw Hill: Londres, 1955.

|29| BIONDI M.A., BROWN S.C., Phys. Rev., 75, 1700, 1949.

|30| FITE W.L., Advan. Chem. Ser., 80, 1, 1969.

|31| TAILLET J., Thèse Doctorat ès-Sciences, Paris, 1964.

|32| BACRI J.F., Thèse Doctorat ès-Sciences, Toulouse, 1969.

|33| ARGENCE E., KAHAN Th., Théorie des guides et cavités électromagnétiques, Dunod, Paris, 1964.

|34| GOMET J.C., Méth. Phys. d'Anal., n° 2, 71, 1967 n° 3, 269, 1969.

|35| ALLEN A.O. Curr. Topics Rad. Res.Nether, 4, 1, 1968.

|36| BURTON M., FUNABASHI K., Advan. Chem. Ser., 80, 140, 1969.

|37| MULCAHY M.F.R., WILLIAMS D.J., WILMSHURST J.R. Aust. J. Chem. 17, 1329, 1964.

|38| STEACIE E.W.R. Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold N.Y. 1954.

|39| BURGER J. C.R. Acad. Sci., 271 B, 761, 1970.

|40| NEISWENDER D.D., Advan. Chem. Ser. 80, 338, 1969.

|41| BADDOUR R.S., DUNDAS P.H. "The applications of plasmas to chemical processing" Baddour et Timmins MIT Press 1967.

|42| JULLIEN J., MINKEVITCH-BONAZZOLA L., Bull. Soc. Chim. Fr. 5, p. 1801, 1967.

|43| EACHUS A.E., MEYER J.A., PEARSON J., SZWARC M., J. Amer. Chem. Soc., 90, 14, p. 3646, 1968.

|44| BINDLEY T.F., WALKER S., Trans. Farad. Soc., 58, 217, 1962.

|45| RIPOCHE J., Spectrochim. Acta, 23A, 1003, 1967.

|46| COLLOREC R., Thèse 3ème Cycle, Rennes, 1970.

|47| BINDLEY T.F., WATTS A.T., WALKER S., Trans. Farad. Soc., 58, 849, 1962.

|48| HAY P.M. Advan. Chem. Ser. 80, 350, 1969.

|49| JESH K., BLOOR J.E., KRONICK P.L. J. polym. Sci., A1, 4, 1487, 1966.

|50| WILLIAMS T., J. Oil and Coulour Chemist's assoc., 48, 936, 1965.

|51| BENSON S.W., Adv. in Photochem. 2, p. 1, 1964.

|52| TERRY J.O., FUTRELL J.H., Canad. J. Chem., 45, 2327, 1967.

|53| FLINN J.E., GOLDBERGER W.M., Advan. Chem. Ser., 80, 441, 1969.

|54| VASIL'EV S.S., KOBOSEV N.I., EREMIN E.N., Acta Physicochim. URSS, 5, 201, 1936.

|55| AUSLOOS P., GORDEN R., LIAS S.G., J. Chem. Phys., 40, 1854, 1964.

|56| BRAUN (W.), WELGE K.H. Mc NESBY J.R., J. Chem. Phys., 45, 2650, 1966.

V U :

Le Président de la Thèse

M. VACHER

V U :

Le Directeur de Thèse

M. VACHER

VU ET PERMIS D'IMPRIMER N° 71 A

RENNES, le 28 Avril 1971

Le Président de
l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.

VU ET APPROUVE

RENNES, le 2 Avril 1971

Le Directeur de l'U.E.R.

D. GRANDJEAN.